ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

78. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR
PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

ACHTUNDSIEBZIGSTER BAND

Mit 414 Textfiguren

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1932

Unveränderter Nachdruck 1970
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 8. September 1932.

Seite

M. Straumanis und **J. Weerts,** Über die Ausscheidung der α-Phase im β-Messing. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung in Berlin-Dahlem.) Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 3. August 1932) . . . 1

H. R. Schulz, Abbildung durch Linsenfolgen und kontinuierlich geschichtete Medien. (Eingegangen am 5. August 1932) 17

Horst Teichmann, Über die Bedingungen, welche für das Auftreten einer selbständigen photoelektrischen Spannung notwendig sind. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 1. August 1932) 21

E. Brüche, Die Geometrie des Beschleunigungsfeldes in ihrer Bedeutung für den gaskonzentrierten Elektronenstrahl. (Aus dem Forschungs-Institut der AEG.) Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juli 1932) . . . 26

W. Gerlach und **W. Schütz,** Untersuchungen an Radiometern. IV. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juli 1932) 43

Hans Fricke, Die Durchschlagsspannung von Stickstoff im behinderten Entladungsgebiet bei Spannungen bis 70 kV. (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juli 1932) 59

S. Tolansky, Die Kernmomente der leichteren Elemente. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. Juli 1932) 71

Brati Sankar Ray, Über die Eigenwerte des asymmetrischen Kreisels. (Eingegangen am 27. Mai 1932) 74

Werner Schulze, Der Entladungsmechanismus im Geiger-Müllerschen Zählrohr und sein Zusammenhang mit Eigenschaften der normalen Glimmentladung. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Juli 1932) 92

B. Klarfeld, Die Zündspannung von Helium, Neon und Argon in Gegenwart von Hg-Dampf. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juli 1932) 111

S. Ziemecki, Über die Ramanspektren der Naphthalinderivate. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Juli 1932) 123

Viktor Babits, Messung der Leistung an Niederfrequenz-Endverstärkern. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juli 1932) 133

Allan C. G. Mitchell, Zur Frage nach der Dissoziation durch Stoß positiver Ionen. (Erwiderung auf eine Arbeit von A. Schechter.) (Eingegangen am 11. Juli 1932) 138

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 21. September 1932.

Seite

G. Hettner, Eine Doppelbande des festen Chlorwasserstoffs. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 6. August 1932) 141

W. Heisenberg, Über den Bau der Atomkerne. II. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juli 1932) 156

F. Rasetti, Über die Anregung von Neutronen in Beryllium. (Mitteilungen aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, physikalisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. August 1932) . . 165

T. Takamine, L. S. Ornstein und **J. M. W. Milatz,** Absorptionsmessungen an Balmerlinien in einem Neon-Wasserstoffgemisch bei kondensierter Entladung. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. August 1932) 169

E. Brüche, Biegsame Elektronenstrahlen. (Aus dem Forschungsinstitut der AEG.) Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Juli 1932) 177

A. Güntherschulze und **Hans Betz,** Neue Untersuchungen über die elektrolytische Ventilwirkung. (Mitteilung aus dem Institut für allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Juli 1932) 196

E. Gaviola und **Peter Pringsheim,** Über die Woodsche Methode zur Trennung der D-Linien. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juli 1932) . . 211

M. Czerny und **W. Schottky,** Über die Bedeutung der ultraroten Eigenschwingungen der Stoffe für ihre dielektrischen Verluste. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 19. Juli 1932) 220

O. v. Auwers, Über magnetoelastische Erscheinungen an schwingenden Drähten und Stäben im Magnetfeld. (Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium des Siemenskonzerns.) Mit 30 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juli 1932) 230

A. Gemant, Einfluß hochfrequenter Überlagerungen auf den Koronastrom. (Mitteilung aus dem Heinrich Hertz-Institut für Schwingungsforschung, Berlin.) Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juli 1932) 240

J. Clay, Genaue und absolute Messung kleiner Kapazitäten. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juli 1932) 250

E. K. Broch, Über dichteste Kugelpackungen höherer Ordnung. (Eingegangen am 2. August 1932) 257

Bernhard Groß, Zur Druckabhängigkeit der Ionisation durch Ultrastrahlung. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 6. August 1932) 271

Hans K. Kudar, Ein wellenmechanisch-klassisches Bild des Neutrons. (Eingegangen am 26. August 1932) 279

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 4. Oktober 1932.

A. Sommerfeld, Asymptotische Integration der Differentialgleichung des Thomas-Fermischen Atoms. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. August 1932) 283

H. Rausch von Traubenberg, R. Gebauer und **E. Schrödinger,** Über das Verhalten des Starkeffekts bei plötzlichen Feldänderungen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 7. August 1932) 309

Seite

M. Knoll und **E. Ruska,** Das Elektronenmikroskop. (Mitteilung aus dem Hochspannungslaboratorium der Technischen Hochschule Berlin.) Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juni 1932) 318

M. Knoll, F. G. Houtermans und **W. Schulze,** Untersuchung der Emissionsverteilung an Glühkathoden mit dem magnetischen Elektronenmikroskop. Mit 25 Abbildungen. (Eingegangen am 9. August 1932) 340

Walter Metag, Einfluß von Fremdzusätzen auf die Kohäsionsgrenzen und die ultramikroskopische Solbildung synthetischer Steinsalzkristalle. III. Zusätze von Schwermetallchloriden. Mit 8 Abbildungen. (Eingeg. am 1. August 1932) 363

Johannes Köhler, Einfluß von Fremdzusätzen auf die Kohäsionsgrenzen und die ultramikroskopische Solbildung synthetischer Steinsalzkristalle. IV. Dichtebestimmungen an reinen Salzkristallen und an Steinsalz mit Schwermetallzusatz. (Eingegangen am 1. August 1932) 375

W. Fahrenhorst und **E. Schmid,** Über die plastische Dehnung von α-Eisenkristallen. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Juli 1932) 383

Georg Maurer, Vielfachstreuung von α-Strahlen in dünnen Metallfolien. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Juli 1932) 395

Otto Thieme, Lichtausbeute im Helium-, Quecksilber- und Stickstoffspektrum bei Anregung durch Elektronenstoß. Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juli 1932) 412

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 12. Oktober 1932.

F. Walbel, Über die Natur der Spontanströme bei Belichtung verschiedener Detektorsubstanzen. (Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium des Siemenskonzerns.) (Eingegangen am 18. August 1932) 423

E. Hess, Quantitative Untersuchungen zur Reibungselektrizität. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 17. August 1932) 430

H. Boegehold und **M. Herzberger,** Zur Abbildung eines Flächenelements in Umdrehungssystemen. (Eingegangen am 29. Juli 1932) 445

E. Lihotzky, Isoplanatische Abbildung durch zentrierte optische Systeme. (Eingegangen am 5. August 1932) 452

F. M. Penning, Über die ionisierende Wirkung der mittels Resonanzstrahlung gebildeten metastabilen Neonatome. (Mitteilung aus dem Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken.) Mit 14 Abbild. (Eingegangen am 6. August 1932) 454

Dankwart Schenk, Über die Relaxationszeit geglühter Kupfer- und Aluminiumdrähte bei Torsionsschwingungen. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 12. August 1932) 470

Henry R. Calvert, Die Zerlegung von Wasserstoffmolekülen durch Stöße mit optisch angeregten Xenonatomen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 30. Juli 1932) 479

Seite

A. C. Datta, Die im nahen Ultraviolett liegenden Banden des Siliciumchlorids. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 3. Juli 1932) 486

E. Wasser, Über Ladungsmessungen an Selenteilchen bei hohen Gasdrucken. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 2. August 1932) 492

M. Renninger, Über den Einfluß der Gitterbindung auf die K_α-Linie des Kohlenstoffs. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 8. August 1932) . . 510

Chandrasekhar Ghosh, Das Bandenspektrum des Chromoxyds. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juli 1932) 521

Heinz Raether, Reflexion von schnellen Elektronen an Einkristallen. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 9. August 1932) 527

S. Schubin, Über die neue Diracsche Feldtheorie. (Eingeg. am 8. August 1932) 539

T. S. Subbaraya, Serien im komplexen Spektrum des einfach ionisierten Quecksilbers Hg II. (Eingegangen am 2. August 1932) 541

P. Ehrenfest, Einige die Quantenmechanik betreffende Erkundigungsfragen. (Eingegangen am 16. August 1932) 555

Angelika Székely, Eine einfache Methode zur Bestimmung des ersten Piezomoduls von Quarz aus Messungen am Quarzresonator. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Graz, Nr. 83). Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 8. August 1932) 560

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 18. Oktober 1932.

L. Vegard, Der sichtbare Teil des Nordlichtspektrums. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 27. August 1932) 567

G. v. Hevesy und **E. Alexander,** Intensitätsverhältnisse im L-Gebiet der seltenen Erden. (Mitteilung I aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br. über die Intensität von Röntgenlinien.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. August 1932) 576

E. Fues, Zur Begründung der Wentzel-Brillouinschen Eigenwertberechnung. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 20. August 1932) 580

F. Duschinsky, Der Einfluß von Zusammenstößen auf die Abklingzeit der Na-Resonanzstrahlung. Mit 11 Abbildungen. (Eingegang. am 23. August 1932) 586

W. Elenbaas, Der Gradient in der positiven Quecksilbersäule. (Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven-Holland.) Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 23. August 1932) 603

Clemens Schaefer und **Rudolf Kern,** Absorption von Tetrachlorkohlenstoff im Ultraroten. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 18. August 1932) . . 609

Z. Gyulai, Beiträge zur Kenntnis elektrischer Leitfähigkeit deformierter NaCl-Kristalle. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 18. August 1932) . . . 630

J. A. Schouten und **D. van Dantzig,** Generelle Feldtheorie. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Juni 1932) 639

W. Messerschmidt, Über Schwankungsmessungen der Ultrastrahlung. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 16. August 1932) 668

Seite

Hans Ostermann und **Fritz v. Schmoller**, Quantitative Auswertung des Matteucci-effektes. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 12. August 1932) 690

Wilhelm Schütz, Über den Induktionseffekt an den Enden eines tordierten ferromagnetischen Drahtes in Beziehung zur Theorie der Magnetisierungskurve. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juli 1932) 697

Carl Leiss, Über ein vereinfachtes registrierendes Ultrarot-Spektrometer. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. August 1932) 704

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 28. Oktober 1932.

Otto Schönrock, Die Mischungsregel für die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) (Eingegangen am 2. September 1932) 707

E. Rupp, Beugung schneller Protonen an Goldfolien. (Aus dem Forschungsinstitut der AEG.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 6. September 1932) 722

G. Mönch, Über die optische Durchlässigkeit von Cu_2O im Zusammenhang mit der elektrischen Leitfähigkeit. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 12. September 1932) 728

L. S. Ornstein und **W. R. v. Wyk**, Optische Untersuchung des Akkommodationskoeffizienten der Molekulartranslation und dessen Verteilungsfunktion in einem verdünnten Gase. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Reichsuniversität, Utrecht.) Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 31. August 1932) 734

R. de L. Kronig, Zur Theorie der Supraleitfähigkeit. (Eingegangen am 31. August 1932) 744

Kurt Scholz, Zur quantenmechanischen Berechnung von Intensitäten ultraroter Banden. (Eingegangen am 26. August 1932) 751

Tage Heimer, Untersuchung über die Kohlenwasserstoffbande λ 3143. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 29. August 1932) 771

Berta Nussbaumer, Experimentelle Ermittlung des ersten Piezo-Moduls von Quarz. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Graz, Nr. 84.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 8. August 1932) . . . 781

C. Gregory, Berechnung von spezifischen Wärmen zweiatomiger Gase nach der Quantenstatistik. (Mitteilung aus dem Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule Karlsruhe.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. August 1932) 791

N. Akulov und **E. Kondorsky**, Über einen magnetomechanischen Effekt. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. August 1932) 801

N. Akulov, **A. Helfenbein** und **N. Byczkov**, Über den Einfluß der elastischen Spannungen auf den Verlauf der Magnetisierungskurve. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 10. August 1932) 808

Seite

Donald P. Smith, Über die Elektrizitätsleitung des von Palladium okkludierten Sauerstoffs. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Mai 1932) . . . 815

Alfred Coehn, Über die Annahme eines Elektrizitätstransportes in Metallen durch Sauerstoff. (Eingegangen am 23. Juni 1932) 824

S. Mrozowsky, Stoßerscheinungen bei optischer Anregung verschiedener Quecksilberisotopen. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 2. September 1932) 826

S. Mrozowski, Bemerkungen über die Leuchtdauer der Quecksilberresonanzlinie 2537 Å. (Eingegangen am 2. September 1932) 844

L. Landau und **L. Rosenkewitsch,** Über die Theorie des elektrischen Durchschlages von A. Joffé. (Eingegangen am 3. September 1932) 847

R. Stoppel, Die Raumladung in ihrer Beziehung zu den chemischen Komponenten der Atmosphäre. Mit 4 Abbild. (Eingeg. am 21. August 1932) 849

Herbert Meyer, Nachtrag zu der Arbeit: Vergütungsuntersuchungen an der Zink—Aluminium-Legierung von der Zusammensetzung Al_2Zn_3. (Eingegangen am 22. August 1932) 854

Autorenregister 855

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung in Berlin-Dahlem.)

Über die Ausscheidung der α-Phase im β-Messing.

Von **M. Straumanis** und **J. Weerts** in Berlin-Dahlem.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 3. August 1932.)

Röntgenographische und mikroskopische Untersuchungen am Einzelkristall. — Gesetzmäßige Orientierung der ausgeschiedenen Phase zum Ausgangsgitter. — Mechanismus des Gitterumbaus. — Gefügeregelung im Schliffbild. — Ausscheidungsvorgänge bei niedrigen Anlaßtemperaturen.

Die Gefügebestandteile, die sich aus übersättigten metallischen Mischkristallen bei langsamer Abkühlung oder beim Anlassen nach schneller Abkühlung ausgeschieden haben, zeigen im Schliffbild häufig regelmäßige Form und Anordnung. Besonders bekannt sind Gefüge von der Art der „Widmannstättenschen Figuren" untereutektoider Eisen—Kohlenstofflegierungen, in denen die Ferritausscheidungen in mehreren Systemen paralleler Platten oder breiter Lamellen, parallel den mit Atomen dicht besetzten Gitterebenen der Austenitkristalle, angeordnet sind[1]). In anderen Fällen erscheinen die Ausscheidungen als Scharen annähernd paralleler Nadeln oder Stäbchen oder auch als kristallographisch begrenzte Sternchen, Polyeder u. dgl.[2]). Manchmal erkennt man an scheinbar regellos angeordneten und geformten Gefügebestandteilen gewisse Vorzugslagen an Reflexionserscheinungen.

Für eine kristallographische Analyse derartiger geregelter Gefüge ist die erste, wichtigste Frage allgemein die nach der *Orientierung der Ausscheidungen zum Gitter des Mutterkristalls.* Aus den gefundenen Gitterlagen ist dann eine *modellmäßige Beschreibung des feinbaulichen Mechanismus des Gitterumbaus* abzuleiten. Weiter kann häufig an orientierten Schliffen die geometrische Ausbildung der neuen Kristallite festgestellt und damit ein Aufschluß über den *Makromechanismus der Umwandlung* und über etwaige *Wachstumsvorgänge* gewonnen werden. Dabei handelt es sich vor

---

[1]) Vgl. neuerdings H. Hanemann, Arch. f. d. Eisenhüttenw. **5**, 621—624, 1932.

[2]) Vgl. R. F. Mehl u. Ch. S. Barrett, Amer. Inst. Min. Met. Eng., Inst. Metals Div. 1931, S. 78—110; R. F. Mehl u. O. T. Marzke, ebenda 1931, S. 123—152; H. Hanemann u. O. Schröder, ZS. f. Metallkde. **23**, 269—273, 297—300, 1931.

allem um die Frage, ob das alte Gitter dem neuen auch die Begrenzungsform aufzwingt, oder ob die Kristallite der neu gebildeten Phase nach den ihr eigentümlichen Wachstumsgesetzen geformt werden.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung zeigen, daß eine solche Fragestellung auf alle Fälle einer geregelten Umkristallisierung, insbesondere auf polymorphe Umwandlungen von Metallen oder Legierungen, auszudehnen ist. Sehen wir dabei von solchen Umwandlungen ab, die, wie unter anderem bei $AuCu_3$[1]), $\beta \rightleftarrows \beta'$-Messing[2]), Mg—Cd-Legierungen[3]), ohne makroskopische Gefügeänderung vor sich gehen, so ergeben sich in neuerer Zeit drei Hauptarten feinbaulicher Zusammenhänge:

1. Bei Gold-Kupferlegierungen von der Zusammensetzung AuCu geht der bei höheren Temperaturen beständige kubischflächenzentrierte Mischkristall unterhalb rund 400° durch Stauchung bzw. Dehnung längs der Hauptachsen in drei Scharen von Kristalliten der tetragonalen Modifikation über[4]).

2. In kohlenstoffreichen Stählen dagegen geht nach Untersuchungen von Kurdjumow-Sachs[5]) der bei hohen Temperaturen beständige kubischflächenzentrierte Austenitmischkristall bei schroffem Abschrecken in 24 Scharen von Kristalliten eines tetragonalraumzentrierten Zwischenzustandes (Martensit) und beim Anlassen, unter Ausscheidung von Kohlenstoff, des kubischraumzentrierten Endzustandes (Ferrit) über. Der Mechanismus dieser Umwandlung wird allem Anschein nach durch mechanische Schiebungen nach ausgezeichneten Ebenen und Richtungen bestimmt. Dafür sprechen auch die Gefügebilder, die große Geschwindigkeit, mit der sich einzelne kristallographisch begrenzte Bereiche umwandeln[6]), sowie die im Mikrophon hörbaren Geräusche[7]) (vgl. die Geräusche bei der Bildung von Deformationszwillingen des Zinks und anderer Metalle). Auch die gesetzmäßige Umwandlung kubischflächenzentrierter Kobaltkristalle in vier Scharen von Kristalliten der hexagonalen Modifikation ist ihrem Elementarmechanismus nach als einfache Schiebung beschrieben worden, bei der allerdings jedesmal

---

[1]) Vgl. G. Sachs u. J. Weerts, ZS. f. Phys. **67**, 507—515, 1931.

[2]) Vgl. zuletzt M. Straumanis u. J. Weerts, Metallwirtschaft **10**, 919—922, 1931.

[3]) U. Dehlinger, ZS. f. anorg. Chem. **194**, 223—238, 1930.

[4]) K. Ohshima u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **63**, 210—223, 1930; U. Dehlinger u. O. Graf, ebenda **64**, 359—377, 1930.

[5]) G. Kurdjumow u. G. Sachs, ebenda **64**, 325—343, 1930.

[6]) H. Hanemann u. H. J. Wiester, Arch. f. d. Eisenhüttenw. **5**, 377—382, 1931; Kinematographische Vorführung von H. J. Wiester u. E. O. Bernhardt, Berlin, Ingenieurhaus, am 25. Juni 1932.

[7]) Mündliche Mitteilung von Herrn Prof. Dr. Wever-Düsseldorf.

zwei Atome zu Molekülen zusammengefaßt werden[1]). Das gleiche gilt für Thallium[2]) und anscheinend auch für Zirkon[3]).

3. Der dritte Fall einer geregelten Umkristallisierung ist der des Wachstums gesetzmäßig orientierter (submikroskopischer) Keime, die sich indes ihrerseits nach einem der soeben gekennzeichneten Mechanismen gebildet haben mögen[4]).

Über die Form der Kristallite, die durch Stauchungen oder Schiebungen entstehen, liegen genauere und vollständige Untersuchungen anscheinend noch nicht vor. Es ist indes nach ihrer durchweg plattenförmigen Ausbildung mit einiger Sicherheit anzunehmen, daß ihre äußere Gestalt durch den Gitterbau der Ausgangsphase bestimmt ist. Das Martensitgefüge ist soeben von H. Hanemann[5]) geometrisch untersucht worden, mit dem Ergebnis, daß die Martensitlamellen parallel den Oktaeder- und Würfelflächen des Austenits angeordnet sind. Eine Verknüpfung mit dem oben erwähnten Umwandlungsmechanismus ist aber noch nicht versucht.

Eingehende kristallographische Untersuchungen geregelter Ausscheidungsgefüge haben neuerdings Mehl und Mitarbeiter[6]) durchgeführt. Sie konnten allerdings nicht die Orientierungsmannigfaltigkeit der Ausscheidungen, sondern nur ihre geometrische Anordnung zum Gitter des Mutterkristalls analysieren. Dabei ergab sich, daß häufig erst die Wechselwirkung beider Phasen die Gefügeformen bedingt. Hanemann und Schröder[7]) glauben dagegen, daß eine Art gerichteter Diffusion durch Gitterlücken, die sogenannte „Perfusion", die mikroskopische Gefügeregelung verursache. Sie übertragen diese Vorstellung vom Einlagerungsmischkristall auch auf Substitutionsmischkristalle und entwickeln kristallographische Modelle für die Entstehung geregelter Gefügeformen, die sie unter anderem im Falle der α-Ausscheidungen im β-Messing auch verwirklicht finden. Die von ihnen gegebene Deutung eines Schliffbildes ist allerdings

---

[1]) G. Wassermann, Metallwirtschaft **11**, 61—65, 1932.
[2]) U. Dehlinger, ebenda **11**, 223—225, 1932.
[3]) W. G. Burgers, ZS. f. anorg. Chem. **205**, 81—86, 1932.
[4]) M. Hansen u. J. Weerts, Metallwirtschaft (erscheint demnächst). Es handelt sich hier um die Umwandlung der β'-Phase der Silber-Zinklegierungen (CsCl-Gitter) in die hexagonale ζ-Phase. Orientiertes Wachstum mit (wahrscheinlich annähernd gleichzeitiger) Konzentrationsänderung wurde weiter bei der Ausscheidung des γ-Messings aus β-Messing bzw. der γ-Phase der Ag—Zn-Legierungen aus der β- und β'-Phase beobachtet.
[5]) H. Hanemann, Arch. f. d. Eisenhüttenw. **5**, 625—626, 1932.
[6]) R. F. Mehl u. Ch. S. Barrett, R. F. Mehl u. O. T. Marzke, a. a. O.
[7]) H. Hanemann u. O. Schröder, a. a. O.

mit unseren Beobachtungen nicht in Einklang zu bringen[1]). Smekal[2]) betont gegenüber dieser Theorie der bevorzugten Strömungsrichtungen[3]) die richtende Wirkung örtlicher Gleitungen in der Nähe von Ausscheidungen, die er auch im Mikroskop zeigen konnte.

1. Die Orientierung der ausgeschiedenen α-Phase im β-Messing. Für die Bestimmung der Orientierungsbeziehungen kommen nur einzelne Kristalle in Frage. Wie schon v. Göler und Sachs[4]) gezeigt haben, lassen sich große β-Messingkristalle durch langsame Erstarrung einer Schmelze leicht ge-

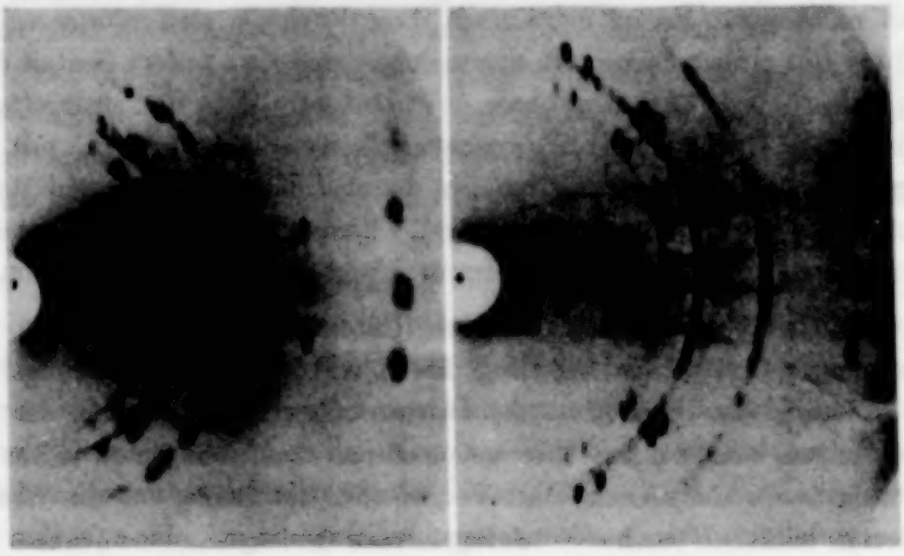


Fig. 1. Fig. 2.

1. Im Kristallofen erkaltet. 2. Abgeschreckt von 830°.
Röntgendrehaufnahmen zweier β-Messing-Kristalle (rund 60 % Cu) mit α-Ausscheidungen. Kupfer-*K*-Strahlung. Abstand: 1. rund 47 mm, 2. rund 64 mm. Auf etwa $^2/_3$ verkleinert.

winnen. Damals waren gelegentlich kupferreiche Proben entstanden, die homogen erstarrt, bei der langsamen Abkühlung aber dem äußeren Aussehen nach gesetzmäßig zerfallen waren. Wir stellten solche Kristalle von etwa 5 mm Durchmesser und einem Kupfergehalt von rund 59 und 60 Gew.-% her. Sie zeigten nach dem Ätzen auf der Oberfläche Ausscheidungen der α-Phase in regelmäßiger, feinstreifiger Anordnung. In der Röntgendrehaufnahme (Fig. 1) eines solchen Kristalls häufen sich die Interferenzflecken

[1]) Vgl. auch R. F. Mehl, Ch. S. Barrett u. D. W. Smith, Nature London **129**, 313, 1932; zitiert nach A. Smekal, vgl. folgende Anmerkung.

[2]) A. Smekal, ZS. f. Metallkde. **24**, 121—124, 1932; M. v. Schwarz, ebenda **24**, 124—126, 1932.

[3]) Siehe auch H. Hanemann, a. a. O.

[4]) Frhr. v. Göler u. G. Sachs, Die Naturwiss. **16**, 412—416, 1928.

der α-Kristallite deutlich an einzelnen Stellen der 111- und 200-Kreise an, doch sind sie ziemlich zerfetzt. In Vorversuchen, die W. Riem auf Anregung von G. Sachs gemeinsam mit G. Kurdjumow früher durchgeführt hatte, war es nicht gelungen, derartig zerfetzte Interferenzen genügend genau auszumessen. Die Auswertung hatte aber den durch die vorliegende Untersuchung festgestellten Orientierungszusammenhang sehr wahrscheinlich gemacht. Für unsere Röntgenuntersuchung wurde nach diesen Erfahrungen ein geeignet orientierter Kristall 15 Minuten bei 830° C

Fig. 3.

Röntgenaufnahme eines β-Messing-Kristalls (Fig. 2) mit α-Ausscheidungen. Kupfer-Strahlung. Abstand rund 50 mm. Auf etwa $^2/_3$ verkleinert.

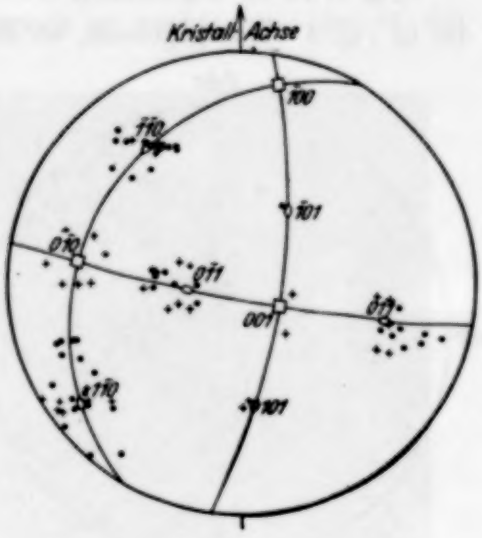


Fig. 4.

Polfigur der vermessenen Interferenzen von α-Ausscheidungen im β-Messing-Kristall.
· 111-Flächen } des α-Gitters.
+ 200-Flächen }

unter Luftabschluß geglüht und in Wasser abgeschreckt. Die Röntgenaufnahme (Fig. 2) zeigte dann völlig scharfe Interferenzen. Trotz der schnellen Abkühlung hatte sich in der zinkärmeren Randzone wieder eine genügende Menge der α-Phase ausgeschieden, und zwar derart fein verteilt, daß sie auf der geätzten Oberfläche des Kristalls nur in starker Vergrößerung sichtbar wurde.

Dieser Kristall wurde in einem Goniometerkopf zwischen Blende und Filmhalter in derselben Weise wie für die Drehaufnahmen (Fig. 1 und 2) an der Röntgenröhre aufgestellt. Bei ruhendem Kristall wurden in einem Winkelbereich von etwa 90° in Abständen von je 5° Aufnahmen der in Fig. 3 wiedergegebenen Art hergestellt. Es handelt sich dabei um einseitig streifend aufgenommene, unterbelichtete Laueaufnahmen, in denen vorwiegend die

niedrig indizierten Interferenzen mit Wellenlängen nahe oder gleich der der K-Strahlung des Kupfers erschienen, so daß die Indizierung keine Schwierigkeiten bereitete. Z. B. sind beiderseits eines Laueflecks (200) des β-Kristalls (in Fig. 3 mit Pfeil bezeichnet) die zugehörigen Interferenzen der $K\alpha$- und $K\beta$-Strahlung des Kupfers zu sehen. Nach Möglichkeit wurde in derartigen Fällen der eigentliche, mit Hilfe der benachbarten K-Interferenzen indizierte Lauefleck zur genauen Lagebestimmung der Fläche vermessen.

Aus etwa 20 Aufnahmen erhielten wir zunächst in bekannter Weise[1]) die in Fig. 4 wiedergegebene, an Hand des Drehkristalldiagramms für das

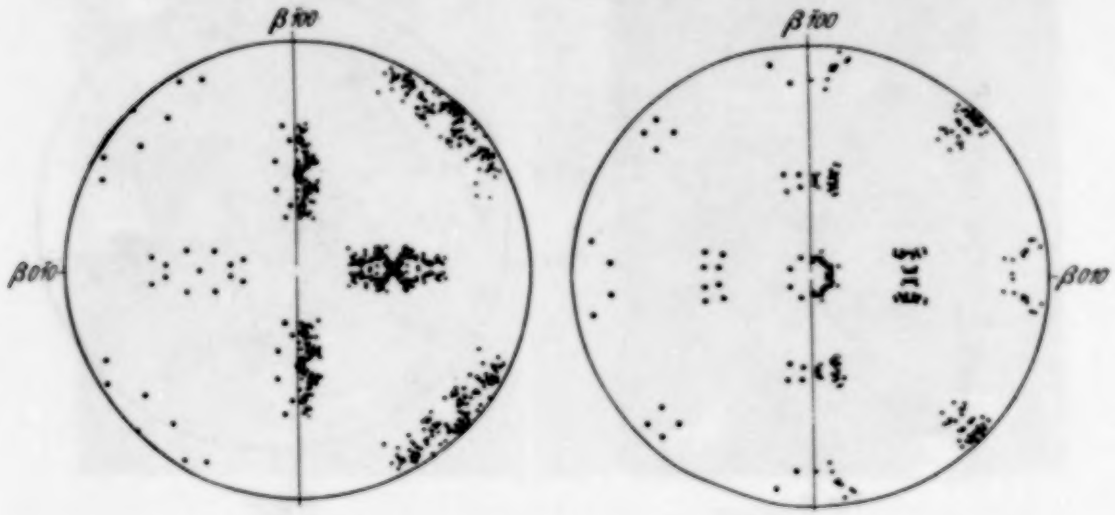


Fig. 5.
(5) α {111}

Fig. 6.
(6) α {200}

Beobachtete (rechts) und theoretische (links) Lagenmannigfaltigkeit der α-Phase im Gitter der β-Phase.

β-Gitter vervollständigte Polfigur. Diese experimentell gefundenen Achsenlagen wurden entsprechend der kubischen Symmetrie des β-Gitters zu vollständigen Polfiguren der (111)- und (200)-Flächen des α-Gitters vervielfältigt (Fig. 5 und 6, rechte Hälfte). Danach sind insbesondere die dichtest belegten (111)-Flächen der α-Phase sämtlich in der Nähe der dichtest belegten (110)-Flächen des β-Kristalls angeordnet. Offenbar handelt es sich um eine vollständige Umkehrung des Orientierungszusammenhanges, der für die kubischraumzentrierte Phase im kubischflächenzentrierten Austenit gefunden war[2]).

[1]) Vgl. z. B. G. Kurdjumow u. G. Sachs, a. a. O.
[2]) G. Kurdjumow u. G. Sachs, a. a. O.

Für die Orientierung der α-Kristallite ergibt sich dementsprechend folgendes Schema: Eine der sechs dichtest belegten Gitterebenen (110) des β-Gitters ist in die entsprechende Ebene (111) des α-Gitters derart übergeführt, daß eine der in ihr liegenden dichtest belegten Gittergeraden [111] des β-Gitters ohne Richtungsänderung zu einer [110]-Achse des α-Gitters wird. Insgesamt ergeben sich so, wie bei Stahl, 24 verschiedene Lagen des α-Gitters, deren theoretische Polfiguren in den linken Hälften der Fig. 5 und 6 eingetragen sind.

Die Übereinstimmung der theoretischen mit der aus den Röntgenaufnahmen erhaltenen Lagenmannigfaltigkeit ist recht gut, obwohl die

Fig. 7.
Beobachtete (rechts) und theoretische (links) Belegung des α-200-Kreises der Röntgendrehaufnahme (Fig. 2).

Fig. 8.
Röntgendrehaufnahme des Kristalls. Fig. 2 nach dem Anlassen auf 410°, 18 h.

vermessenen Interferenzflecke, abgesehen von den eigentlichen Laueflecken, der wahren mittleren Lage der betreffenden Fläche des α-Gitters nicht ganz entsprechen, also eine größere Streuung um die einzelnen theoretischen Lagen ergeben, und obwohl nur ein Teil aller möglichen Lagen der α-Phase in den Aufnahmen erfaßt ist.

Aus den theoretischen Polfiguren wurde ferner das theoretische Drehkristalldiagramm des untersuchten Kristallstabes und seiner Ausscheidungen abgeleitet. In Fig. 7 sind Schemata der theoretischen und der gefundenen Schwärzungen im (200)-Kreis der α-Phase (vgl. Fig. 2) einander gegenübergestellt. Die Übereinstimmung ist durchaus befriedigend.

Ein Vergleich der Röntgenaufnahmen Fig. 1 und 2 hatte bereits gezeigt, daß der bei langsamer Abkühlung weitgehend entmischte β-Kristall bei höheren Temperaturen wieder in einen fast ungestörten Zustand übergeführt wird. Auch in den übrigen Aufnahmen waren die einzelnen Reflexe (vgl. Fig. 3) durchweg scharf und gut zu vermessen. Nach Beendigung der Orientierungsbestimmung wurde der untersuchte Kristall bei 410° C längere Zeit angelassen. Im Röntgenbild, Fig. 8, läßt die Intensitätsverteilung noch durchaus die gleiche Orientierung der α-Phase erkennen, wie nach dem Abschrecken. Die vom Rest des β-Kristalls herrührenden Reflexe sind unverändert scharf. Nur das Mengenverhältnis der beiden Phasen hat sich entsprechend dem Zustandsschaubild[1]) geändert. *Danach verlaufen die Ausscheidungsvorgänge in kristallographischer Hinsicht umkehrbar und die Orientierung der Ausscheidungen ist unabhängig von der Art der Wärmebehandlung.*

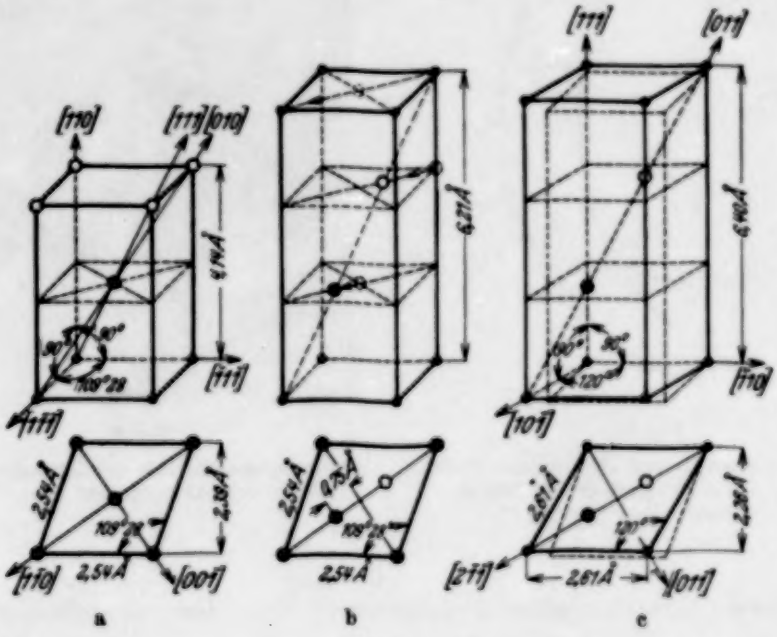


Fig. 9.
Übergang des kubisch-raumzentrierten in das kubisch-flächenzentrierte Gitter.

2. Der Mechanismus des Gitterumbaus. Die einzelnen Kristallite der α-Phase liegen, wie wir sahen, je mit einer (111)-Fläche einer (011)-Fläche des β-Gitters parallel; ferner ist — außer den Normalen der genannten Flächen — je eine [011]-Richtung des α-Gitters einer [111]-Richtung des β-Gitters parallel. Durch diese Elemente, je eine dichtest belegte Gitter-

[1]) O. Bauer u. M. Hansen, Der Aufbau der Kupfer-Zinklegierungen. Berlin, Jul. Springer, 1927.

ebene und Gittergerade, ist je eine Zelle des raumzentrierten und flächenzentrierten Gitters bestimmt, die bei der Umwandlung ineinander übergehen. In der Fig. 9 ist an Raummodellen dargestellt, wie wir uns auf Grund der gefundenen Gitterlagen den Mechanismus des Umwandlungsvorganges vorstellen können. Aus der prismatischen zweiatomigen Zelle des raumzentrierten Gitters (Fig. 9a) entsteht zunächst durch einfache Schiebung vom Betrag 0,36 parallel ihrer Basisfläche (110) und der [1$\bar{1}$0]-Richtung die (hypothetische) Zwischenform (Fig. 9b). Der zweite Schritt besteht in einer Schiebung vom Betrag 0,22 parallel zu einer (112)-Fläche und [110]-Richtung des späteren α-Gitters. Diesen Schiebungen überlagern sich geringfügige Dimensionsänderungen. Damit ist das flächenzentrierte Gitter in der oben genannten Lage zum raumzentrierten Gitter konstituiert (Fig. 9c). Diese Beschreibung des Umbauvorganges stellt wieder die Umkehrung des von Kurdjumow-Sachs[1]) dargestellten Überganges vom flächenzentrierten in das raumzentrierte Gitter dar. In der resultierenden Bewegung würden die Atome auf dem kürzesten Wege in die neuen Lagen gelangen. Wir haben in unserer Darstellung, Fig. 9, die beigeschriebenen Dimensionen des α-Gitters vorläufig so gewählt, wie sie sich bei gleichbleibendem Volumen[2]) einstellen würden.

3. Gefügeregelung im Schliffbild. Die gefundenen Orientierungszusammenhänge stellen sich, wie wir zeigten, unabhängig von der Wärmebehandlung ein. Der ihnen zugrunde liegende Mechanismus des Gitterumbaus wird demnach von der zur Konzentrationsänderung der beiden Phasen erforderlichen Diffusion nicht beeinflußt. Dies gilt aber durchaus nicht für die Form und Anordnung der Ausscheidungen im Schliffbild.

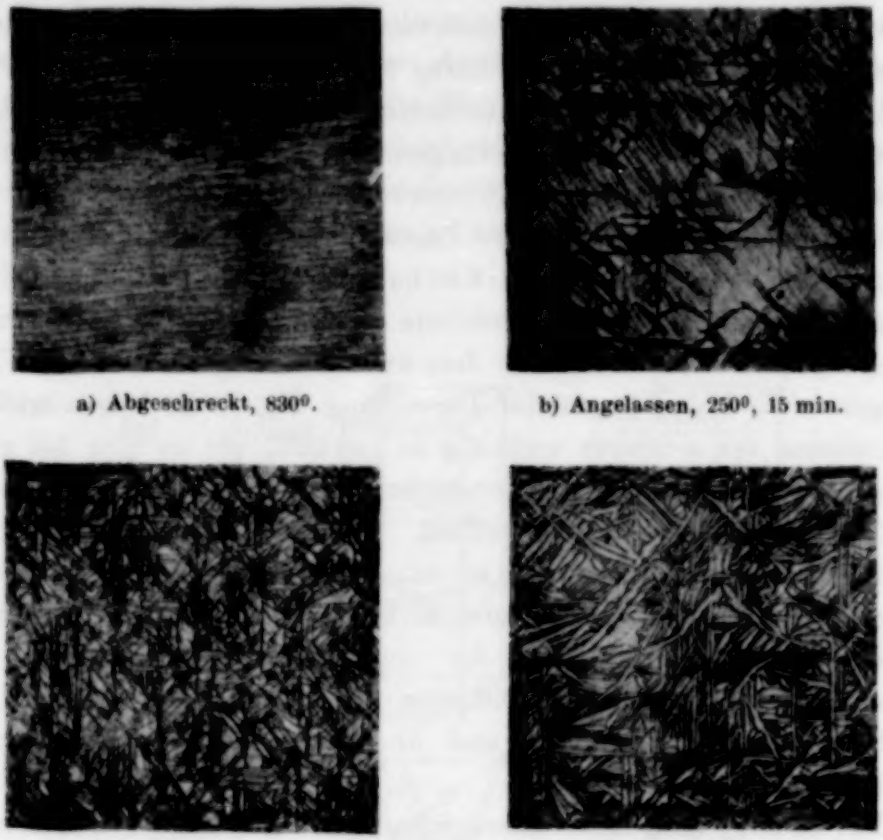
Fig. 10 zeigt eine Reihe kennzeichnender Gefügebilder eines homogen abgeschreckten Kristalls mit rund 59 % Cu, der vorsichtig in mehrere Stücke zerschnitten und bei verschiedenen Temperaturen angelassen wurde. Bei einer Anlaßtemperatur von 250° war nach 8 Minuten noch keine Veränderung des Gefüges eingetreten; nach 15 Minuten, Fig. 10b, war eine feine Zeichnung zu beobachten, die in sechsfacher Mannigfaltigkeit auftritt. Sie ist nach eingehenden Untersuchungen an orientierten Schliffen[3]) genau nach den

[1]) G. Kurdjumow u. G. Sachs, a. a. O.

[2]) A. Westgren u. A. Almin, ZS. f. phys. Chem. (B) **5**, 14—28, 1929.

[3]) Dazu wurde ein Stück eines zylindrischen Kristalls unter 90° und unter etwa 50° zur Stabachse angeschliffen und poliert und in jeder Schliffebene durch Anreißen auf einer ebenen Platte eine Bezugslinie parallel zur anderen Schliffebene angebracht. Aus Röntgendrehaufnahmen von der Art der Fig. 9, mit den Schliffnormalen als Drehachsen, erhielten wir die genaue Lage der Schliff-

sechs (011)-Ebenen des Ausgangsgitters orientiert und zwar derart, daß jede dieser Ebenen längs der einen in ihr liegenden [110]-Achse unregelmäßig gefaltet erscheint. Der ebene Schnitt durch das vorliegende System umgewandelter oder in der Umwandlung begriffener Bereiche ist nämlich stets dort und nur dort gradlinig begrenzt, wo er sie annähernd parallel einer [110]-Achse des β-Gitters schneidet. Damit ist zunächst die [110]-



a) Abgeschreckt, 830°. b) Angelassen, 250°, 15 min.

c) Abgeschreckt, 280°, 5 min. d) Angelassen, 350°, 5 min.

Fig. 10.
Anlaßgefüge eines homogen abgeschreckten Kristalls (rund 59 % Cu).
$V = 375 \times$ (500 ×).

Richtung als Hauptschiebungsrichtung bestätigt. Da die Zeichnung sich bis zum Ende des Umwandlungsvorganges vervielfältigt, ohne an Regelmäßigkeit zu verlieren (Fig 10c), haben wir hier offenbar den eingangs

ebenen und der Bezugslinien, die ja ihre Schnittgeraden darstellen, zum β-Gitter. Zur Kontrolle wurde noch der Winkel der beiden Schliffebenen im Anlegegoniometer gemessen. In die Polfiguren der beiden Schliffebenen wurden die Schnittgeraden der wichtigsten Ebenen des β-Gitters eingezeichnet und mit den an den Bezugslinien orientierten Schliffbildern verglichen.

erwähnten Fall vor uns, daß das alte Gitter dem neuen seine Begrenzungsform vollständig aufzwingt. Dies gilt jedenfalls für genügend niedrige Anlaßtemperaturen. Nach dem Anlassen auf 350°, 5 Minuten, ist an der unregelmäßigen Verdickung der Gefügeplatten bereits ein nachträgliches Wachstum zu erkennen. Immerhin erfolgt auch bei einer Anlaßtemperatur von 410° fast die gesamte Umwandlung in plattenförmigen Bereichen, die nach 18 Stunden noch keine Neigung zum Schrumpfen zeigen (Fig 11 d)[1]).

Dieses bei möglichst starker Unterkühlung der Umwandlung entstehende Gefüge ist dem Martensitgefüge, abgesehen von der andersartigen Mannigfaltigkeit der Martensitplatten, auffallend ähnlich. Wir nehmen an, daß die Schiebungsumwandlung auch beim Messing örtlich mit sehr großer Geschwindigkeit abläuft und im wesentlichen diffusionslos vor sich geht.

Dabei bleibt vorläufig die Frage offen, ob sich die Schiebungen in makroskopischen Bereichen, etwa wie bei der Zwillingsbildung, homogen vollziehen, oder ob, was wahrscheinlicher ist, die einzelnen plattenförmigen Bereiche gleicher Orientierung in Schiebungslamellen aufgelöst zu denken sind. Im letzteren Falle würden auch innerhalb der umzuwandelnden Bereiche Gleitungen erfolgen. Die weitere Möglichkeit, daß innerhalb der Gefügeplatten von Lamelle zu Lamelle das Vorzeichen der Schiebungsrichtung und damit auch die Orientierung wechselt, ist bisher nicht wahrscheinlich gemacht worden.

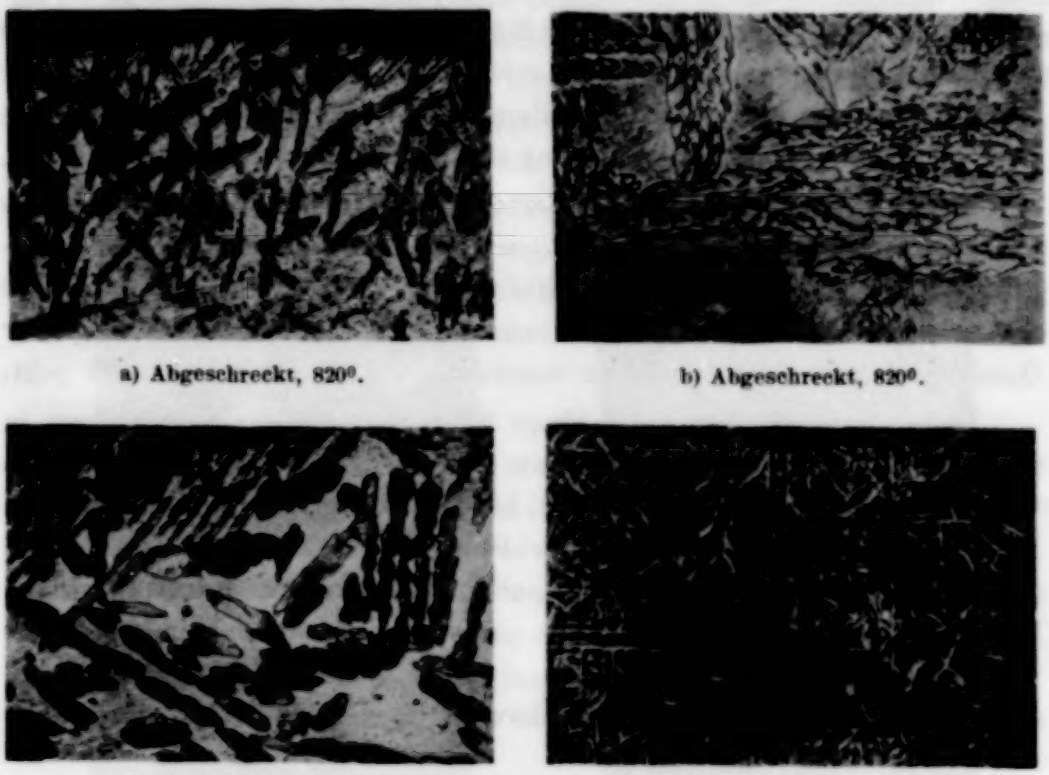
Ganz andere Gefügebilder ergeben sich, wenn die Ausscheidungen bei höheren Temperaturen entstehen, wo infolge der stärkeren Wärmebewegung der Atome die Wachstumsvorgänge eine größere Rolle spielen.

Nach dem Abschrecken aus dem Homogenitätsgebiet finden sich in der infolge Zinkverdampfung kupferreicheren Randzone (Fig. 11 a) zunächst lamellenförmig erscheinende α-Ausscheidungen, die gruppenweise parallel und in bestimmten Vorzugslagen angeordnet sind. Bei höherer Vergrößerung erkennt man, daß sie sehr zerfetzt und unregelmäßig begrenzt sind (Fig. 11 b). In der äußersten Randzone ist die Anordnung der Lamellen in parallelen Ebenen stellenweise besonders gut ausgeprägt (Fig. 12). Dies dürfte mit der Zinkverdampfung und dem Wärmefluß beim Abschrecken zusammenhängen. Nach früheren Erfahrungen[2]) müssen diese α-Kristallite während des Abschreckens entstanden sein. Sie zeigen dementsprechend stellen-

[1]) Anlaßgefüge der vorliegenden Art sind übrigens schon früher gezeigt worden: T. Matsuda, Journ. Inst. Metals **39**, 67—109, 1928; V. O. Homerberg u. D. N. Shaw, Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng. **70**, 365—374, 1924; R. S. Williams u. V. O. Homerberg, ebenda **70**, 375—390, 1924.

[2]) O. Bauer u. M. Hansen, a. a. O.

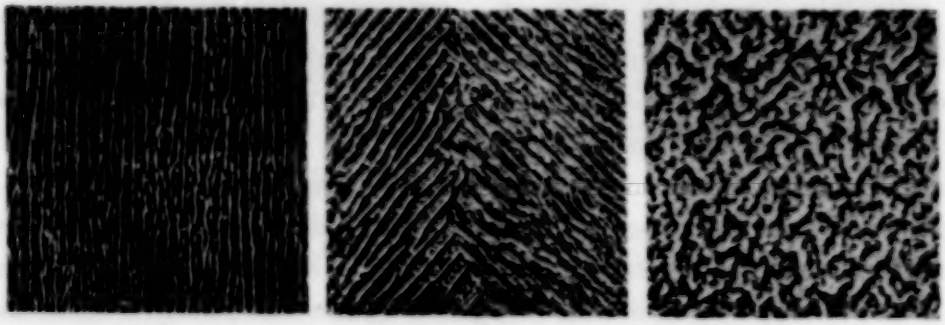
weise ein dendritenartiges Wachstum quer zur Längsrichtung. Die Lagenmannigfaltigkeit der Längsachsen ließ sich nicht vermessen (vgl. Fig. 11 b),



a) Abgeschreckt, 820°. b) Abgeschreckt, 820°.

c) Im Kristallofen erkaltet. d) Angelassen, 410°, 18 Std.

Fig. 11.
Gefüge von Messingkristallen (rund 59 % Cu) nach verschiedener Wärmebehandlung.
a) und c) $V = 55 \times (75 \times)$; b) $V = 375 \times (500 \times)$; d) $V = 200 \times (300 \times)$.



a b c

Fig. 12.
Verschieden orientierte Schliffbilder der Randzone eines unvollkommen abgeschreckten Kristalls. $V = 375 \times (500 \times)$.

ist aber ziemlich groß. Die mindestens zehn verschiedenen Ebenen, in denen sich die Lamellen gruppenweise angeordnet finden, lassen sich den niedrig indizierten Ebenen des β-Gitters sicher nicht zuordnen. Es muß

sich vielmehr um eine komplizierte Wechselwirkung zwischen Umwandlungsmechanismus und gerichtetem Wachstum handeln.

In ähnlicher Anordnung finden sich auch im gesamten Querschliffbild von langsam (etwa in einer Viertelstunde) aus dem Homogenitätsgebiet abgekühlten Kristallen größere, kompaktere Stäbchen (Fig. 11c). Die Gleichrichtung ihrer Längsachsen ist innerhalb der einzelnen Stäbchengruppen bei geeigneter Wärmebehandlung recht ausgesprochen. Parallele Stäbchen erscheinen nach Ätzung mit Ammoniak durchweg gleichorientiert. Wie im Anlaßgefüge finden sich auch hier, allerdings seltener, auffallend geradlinig begrenzte Längsschnitte solcher Stäbchen[1]).

Derartige Gefüge haben kürzlich Mehl und Marzke[2]) an röntgenographisch orientierten Kristalliten untersucht. Sie fanden, daß die Nadelachsen um zwölf Vorzugsrichtungen streuen, die zu je dreien symmetrisch zu den [111]-Achsen des β-Gitters liegen, etwa entsprechend [556]. Diese merkwürdige Anordnung der α-Kristallite läßt sich zunächst in einen Zusammenhang mit der von uns festgestellten Orientierungsmannigfaltigkeit bringen. Von den 24 Lagen des α-Gitters haben je zwei eine [110]-Achse gemeinsam, die in den (110)-Ebenen des β-Gitters $10^0\,32'$ von den [111]-Achsen entfernt liegt, und zwar ist dies die Basiskante $[10\bar{1}]$ der α-Gitterzelle, Fig. 9c. Die Richtungen [556] halbieren jedesmal diesen Winkel. Die Längsrichtung der α-Stäbchen würde demnach eine Art Resultierende derjenigen beiden dichtest belegten Gittergeraden des α- und β-Gitters darstellen, die bei der modellgemäßen Umwandlung in der Basis unter Winkeländerungen ineinander übergehen (Fig. 9). Daraus könnte man den Schluß ziehen, daß in diesem Falle die [111]-Achsen des β-Gitters dieselbe Rolle spielen, wie die [110]-Achsen bei der Ausbildung des Anlaßgefüges, und daß die Abweichung der Nadelachsen von den [111]-Lagen auf sekundärem Wachstum vorwiegend parallel einer der benachbarten [110]-Achsen des α-Gitters beruht.

Wir sind indessen der Ansicht, daß die vorliegenden Gefügebalken ihre langegstreckte Form nicht unmittelbar durch den Makromechanismus des Umwandlungsvorganges erhalten, zumal er von anderer Art sein müßte, als bei starker Unterkühlung. Bei langsamer Abkühlung, also jeweils geringer Übersättigung und Unterkühlung, und bei den relativ hohen Temperaturen wird der Schiebungsmechanismus wahrscheinlich nur bei der Keimbildung eine Rolle spielen. Die wohl plättchenförmigen Keime sind nicht nur streng gesetzmäßig orientiert, sondern neigen auch offenbar zu regelmäßiger An-

[1]) Vgl. H. Hanemann u. O. Schröder, a. a. O. (S. 300).
[2]) R. F. Mehl u. O. T. Marzke, a. a. O.; vgl. die anschließende Diskussion.

ordnung in parallelen Gruppen. Das β-Gitter wird jedenfalls örtlich längs ausgezeichneter Ebenen [wahrscheinlich der (110)-Ebenen] und Richtungen (wahrscheinlich jedesmal einer [111]) gestört sein[1]). Dadurch würde von den, bei normalem Wachstum gleichberechtigten, [110]-Richtungen des α-Gitters die dieser [111]-Richtung des β-Gitters benachbarte zur bevorzugten Wachstumsrichtung werden können. Daß die Stäbchenachsen in Wirklichkeit zwischen diesen beiden Richtungen streuen, läßt sich zwanglos durch die zur Konzentrationsänderung beider Phasen erforderlichen Diffusionsvorgänge erklären, die sich dem Wachstumsvorgang überlagern und im β-Gitter an [111] als Hauptdiffusionsrichtung gebunden sein werden. Über die Einzelheiten eines derartigen Zusammenwirkens von Umwandlungsmechanismus, Wachstum und Konzentrationsänderung auf die Gefügeregelung bei höheren Temperaturen lassen sich indessen vorläufig keine Angaben machen.

4. Ausscheidungsvorgänge bei niedrigen Anlaßtemperaturen. Besondere Bedeutung für die Analyse der Umwandlungs- und Ausscheidungsvorgänge haben die Untersuchungen ihres Ablaufes bei möglichst starker Unterkühlung gewonnen.

Von Sachs[2]) ist schon aus den ersten exakten Beobachtungen über unterkühlte Zustandsänderungen der Schluß gezogen, daß die beiden Teilvorgänge der Umwandlung in Legierungen, Strukturänderung und Atomumordnung (Diffusion), teilweise unabhängig voneinander erfolgen, und daß in den beiden Fällen AuCu (ungeordnet → geordnet) und Austenit → Martensit die Strukturänderung mit viel höherer Geschwindigkeit vor sich geht. Inzwischen hat sich diese Auffassung in mehreren Fällen vollauf bewährt[3]), auch im Falle des $AuCu_3$[4]), wo die Strukturänderung nicht mit sichtbarer Umkristallisation verbunden ist. An ihr wird sich auch im vorliegenden Falle eine nähere Untersuchung der Frage zu orientieren haben, wie der Mechanismus des Gitterumbaus mit der Konzentrationsänderung insbesondere bei niedrigen Temperaturen gekoppelt ist. Bei höheren Temperaturen ist die Kopplung wahrscheinlich sehr eng.

---

[1]) Vgl. A. Smekal, a. a. O.

[2]) K. Ohshima u. G. Sachs, a. a. O.; G. Kurdjumow u. G. Sachs, a. a. O. Vgl. den Beitrag von G. Sachs in: Ergebn. d. techn. Röntgenkde. **2**, herausgegeben von F. Körber u. E. Schiebold, S. 251—261. Leipzig 1931.

[3]) Vgl. besonders die Arbeiten von U. Dehlinger u. Mitarb.; U. Dehlinger, ZS. f. Phys. **74**, 267—290, 1932.

[4]) U. Dehlinger, Ergebn. d. exakt. Naturw. **10**, 325—386 (S. 365), 1931; W. Stenzel u. J. Weerts, ZS. f. Phys. (erscheint demnächst).

Gerade die bei niedrigen Temperaturen sich einstellende Gefügeregelung im (β + α)-Messing konnte verhältnismäßig weitgehend gedeutet werden. Wir hatten schon aus ihrer Eigenart schließen können, daß der Gitterumbau hier vorwiegend diffusionslos, wie bei der Bildung des tetragonalen Martensits, vor sich gehe. Genauerer Aufschluß über die Kinetik dieser Ausscheidungsvorgänge ist von einer inzwischen begonnenen besonderen Röntgenuntersuchung[1]) zu erwarten. Der von Hansen[2]) früher gefundene zeitliche Verlauf der Härte- und Widerstandsänderungen beim Anlassen abgeschreckter β-Messinge verschiedener Konzentration auf verschiedene Temperaturen legt es nahe, die Vorgänge bei niedrigeren Anlaßtemperaturen vorläufig etwa wie folgt unterteilt zu denken (vgl. Fig. 13). Zunächst wird die Ausscheidung der α-Teilchen unter örtlicher Konzentrationsänderung im β-Gitter vorbereitet: Geringer Anstieg des elek-

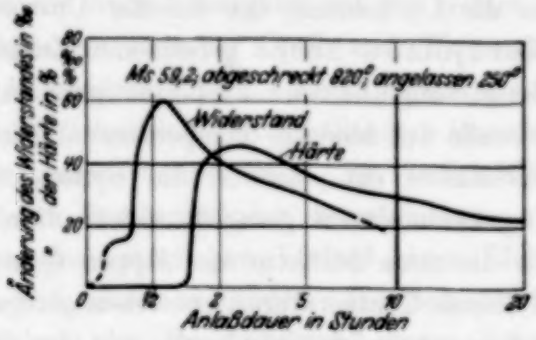


Fig. 13.
Eigenschaftsänderungen beim Anlassen von kupferreichem, polykristallinem β-Messing. Nach Hansen (1930).

trischen Widerstandes auf einen Schwellwert. Dann erfolgt ein vorwiegend diffusionsloses Umklappen größerer Bereiche, die sich zunächst in einer Art Zwischenzustand befinden. Daher erreicht der Widerstand und annähernd parallel auch die Härte, die auf den ersten Vorgang (im Gegensatz zum Duralumin) eigenartigerweise nicht, wenigstens nicht merklich angesprochen hatte, einen Höchstwert. Die endgültige Einstellung des Mengenverhältnisses und der Konzentration der beiden Phasen geht von da ab unter langsam abklingender Diffusion vor sich, wobei auch die Gitterstörungen beider Phasen allmählich verschwinden. Dementsprechend nehmen Härte und Widerstand allmählich wieder ab.

Orientierende Röntgenaufnahmen an Einzelkristallen[3]) haben vorläufig ergeben, daß das Gitter der α-Phase beim Anlassen zunächst stark

[1]) Gemeinsam mit M. Hansen.
[2]) M. Hansen, ZS. f. Phys. **59**, 466—496, 1930.
[3]) Mündliche Mitteilung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Sachs, Frankfurt a. M.

gestört ist, seine letzten Linien erst verhältnismäßig spät vermeßbar werden und dann der Endkonzentration bereits entsprechen. Das β-Gitter bleibt in allen Stadien der Anlaßvorgänge verhältnismäßig wenig gestört.

Zusammenfassung. Die Vorgänge bei der Ausscheidung der kubisch flächenzentrierten α-Phase aus der kupferreichen kubischraumzentrierten β-Phase der Kupfer-Zinklegierungen wurden an Einzelkristallen röntgenographisch und mikroskopisch untersucht.

Die α-Kristallite sind, unabhängig von der Art der Wärmebehandlung, zum Gitter des β-Kristalls in 24 verschiedenen Lagen streng gesetzmäßig orientiert, und zwar nach einfachen Zusammenhängen zwischen den dichtest belegten Flächen und Geraden der beiden Gitter. Der Gitterumbau kann modellmäßig durch Schiebungsvorgänge beschrieben werden und ist in kristallographischer Hinsicht reversibel. Orientierung und Umbaumechanismus stellen die Umkehrung der bei der Umwandlung Austenit → Martensit von Kurdjumow-Sachs gefundenen Zusammenhänge dar.

Bei starker Unterkühlung und starker Übersättigung (Anlassen homogen abgeschreckter β-Kristalle auf niedrige Temperaturen) wird die Form und Anordnung der α-Kristallite entsprechend der Symmetrie des β-Gitters durch den Schiebungsmechanismus geregelt, wobei offenbar größere Bereiche schlagartig in die neue Struktur umklappen (plattenförmige Ausscheidungen). Bei höheren Temperaturen entstehen geregelte Wachstumsformen in größerer Lagenmannigfaltigkeit, die mit der Orientierung und Anordnung der Keime zusammenhängt (stäbchenförmige Ausscheidungen).

Gitterumbau und Konzentrationsänderung verlaufen bei niedrigen Temperaturen weitgehend getrennt. Von einer kinetischen Untersuchung werden dazu weitere Aufschlüsse erwartet.

Herrn Prof. Dr.-Ing. G. Sachs, Frankfurt a. Main, danken wir herzlichst für die Anregung zu dieser Arbeit, für manche Beratung und die eingehende Diskussion der Versuchsergebnisse. Weitere Anregungen verdanken wir der Aussprache mit Herrn Dr. M. Hansen.

Bei der Durchführung der Versuche hat die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft uns in dankenswerter Weise unterstützt.

Abbildung durch Linsenfolgen und kontinuierlich geschichtete Medien.

Von **H. R. Schulz** in Berlin-Lichterfelde.

(Eingegangen am 5. August 1932.)

Es wird der Lichtweg durch eine Folge gleicher gleichabständiger Linsen bestimmt und die Brennweite eines solchen Systems berechnet. Ferner wird gezeigt, welche Bedingung erfüllt sein muß, damit ein radial geschichteter Zylinder gleiche optische Wirkung aufweist.

Der Gedanke, die Bahnen der Elektronen im magnetischen oder elektrischen Felde als Strahlen im Sinne der geometrischen Optik zu betrachten, hat sich zum mindesten als brauchbare Arbeitshypothese erwiesen, und auch von neuem die Aufmerksamkeit auf ein Gebiet gelenkt, in dem die Analogie zwischen geometrischer Optik und Elektronenoptik am besten hervortritt, nämlich auf die Optik der Medien mit kontinuierlich variablem Brechungsindex. Würde sich die einer beliebigen Anordnung der elektrischen Potentialflächen entsprechende Form der Indizialflächen, die den Ort gleicher Werte des Brechungsindex kennzeichnen, verwirklichen lassen, so würde man jedem möglichen Verlauf eines Elektronenstrahlbündels einen optischen Fall zuordnen können. Dies scheitert aber daran, daß die räumliche Verteilung der Brechungszahl wegen ihrer Abhängigkeit von mechanischen und thermischen Einflüssen bestimmten Gesetzen unterworfen ist, die nicht nach Belieben geändert werden können, während für Form und Lage der Potentialflächen durch Abänderung der Form und Lage der Elektroden ein größerer Spielraum verbleibt.

Es wäre daher von Vorteil, wenn Analogiefälle der bezeichneten Art auch in der Weise gewonnen werden könnten, daß die von Ort zu Ort veränderliche Größe der Brechungszahl durch eine entsprechende Änderung der Lichtwege bei konstantem Brechungsindex ersetzt werden könnte, was grundsätzlich möglich sein muß, da für die optische Wirkung das Produkt nl aus Brechungszahl n und Weglänge l maßgebend ist, wobei freilich durch eine genügend große Anzahl von Flächen dafür gesorgt werden muß, daß der bei einfacher Brechung diskontinuierliche Lichtweg in einen näherungsweise kontinuierlichen übergeführt wird.

In zylindrisch geschichteten Medien mit Abnahme des Brechungsindex von der Mitte nach dem Rande ergeben sich Strahlwege (Trajektorien), die periodisch sind und im besonderen Falle durch Sinuskurven dargestellt werden können. Stellt man eine große Anzahl einfacher Linsen zentriert

so hintereinander, daß ihr Abstand d klein gegen die Brennweite f ist, so ist die Bahn eines beliebigen Lichtstrahles ebenfalls als Sinuslinie zu betrachten, denn die Ablenkung eines Lichtstrahles durch eine Einzellinse, die durch sie bewirkte Zunahme der Bahnneigung gegen die Achse, ist wenigstens im Gaußschen Gebiet proportional der Einfallshöhe, woraus für die Differentialgleichung der Trajektorie unmittelbar folgt

$$\frac{d^2y}{dx^2} = -cy, \tag{1}$$

deren Lösung in der Form

$$y = a \sin (bx + C)$$

gegeben ist. Demgemäß ist die bezeichnete Linsenfolge als optisches Äquivalent eines radial geschichteten Zylinders aufzufassen und geeignet, gewisse Fälle von Elektronenstrahlbahnen optisch wiederzugeben, wie dies von E. Brüche experimentell durchgeführt worden ist, der hierüber eingehend berichten wird.

Für eine endliche Zahl von Linsen, wie sie praktisch stets angenommen werden muß, läßt sich die Brennweite in verhältnismäßig einfacher Weise bestimmen.

Unter den bereits erwähnten Voraussetzungen, Beschränkung auf das Gaußsche Gebiet, Kleinheit des Abstandes gegen die Brennweite, findet man für die Änderung der Einfallshöhe

$$y_n - y_{n-1} = -d \sum_{1}^{n-1} \alpha_\nu, \tag{2}$$

wenn α_ν die durch die ν-te Linse bewirkte Winkelablenkung bezeichnet, für die gesetzt werden kann

$$\alpha_\nu = \frac{y_\nu}{f}. \tag{3}$$

Durch Elimination der Zwischenwerte findet man, wenn abkürzend gesetzt wird

$$\frac{d}{f} = z$$

$$y_N = y_1 \left\{1 + \binom{N}{2}(-z) + \binom{N+1}{4}(-z)^2 + \binom{N+2}{6}(-z)^3 + \cdots (-z)^{N-1}\right\} \tag{4}$$

Diese Beziehung gilt unter der Annahme, daß der auf die erste Linse fallende Strahl achsenparallel ist.

Setzt man nun weiter

$$y_N = 0,$$

so ist die Brennweite F des Gesamtsystems

$$F = (N-1)\,d = (N-1) f z_0,$$

wo z_0 die kleinste positive Wurzel der Gleichung $y_N = 0$ ist.

Da, wie oben gezeigt, die Trajektorie in erster Näherung als Sinuslinie aufgefaßt werden kann, ergibt sich für diese Wurzel bei hinreichend großem N

$$z = \frac{\pi^2}{4(N-1)^2},$$

und daraus für die Gesamtbrennweite eines Systems von N Linsen gleicher Brennweite f

$$F = \frac{\pi^2 f}{4(N-1)}. \tag{5}$$

Bedenkt man nun, daß die Ablenkung der einfachen Linse für die Einfallshöhe y_ν auch aufgefaßt werden kann als erzeugt durch ein Prisma mit dem brechenden Winkel ε_ν, so geht Gleichung (3) über in

$$(n-1)\,\varepsilon_\nu = \frac{y_\nu}{f}.$$

Ist aber der optische Weg für die Einfallshöhe y_ν gegeben in der Größe l, dann kann für den Prismenwinkel an dieser Stelle gesetzt werden:

$$\varepsilon_\nu = \frac{dl}{dy_\nu},$$

woraus

$$f = \frac{d(y_\nu)^2}{2(n-1)\,dl}.$$

Somit ergibt sich, wie auch unmittelbar ersichtlich, für die oben festgelegten Grenzen des Abbildungsbereichs eine quadratische Abhängigkeit des optischen Weges innerhalb der Einzellinsen von der Einfallshöhe, nämlich, wenn l_0 die Mitteldicke der Linsen ist,

$$l = l_0 - \frac{y^2}{2(n-1)f}.$$

Hiermit ist aber der Übergang zu den geschichteten Medien unmittelbar gegeben; da der gesamte optische Weg innerhalb des von einer Linse eingenommenen Abschnitts $d + l(n-1)$ ist, dieser aber bei einem System mit zylindrischer Schichtung in einem entsprechenden achsensenkrechten Element derselbe sein muß, so folgt unmittelbar, wenn die axiale Ausdehnung dieses Elements mit L bezeichnet wird:

$$\mu = \frac{d + l_0(n-1)}{L} - \frac{y^2}{2Lf}.$$

Auch für die zylindrisch geschichteten Medien würde also auf diesem Wege eine quadratische Abhängigkeit des variablen Brechungsindex μ von der Einfallshöhe sich ergeben, ein Resultat, das bei der Behandlung des

Strahlenganges in geschichteten Medien mehrfach, besonders von Exner[1]) und Matthiessen[2]) als Voraussetzung eingeführt worden ist, hier aber unmittelbar gestattet, von dem Fall einzelner Linsen mit konstantem Brechungsindex zu dem variabler Brechungszahlen überzugehen, ja sogar die zugeordneten Konstantenwerte zu bestimmen.

Zusammenfassung. Die Bahn eines Lichtstrahls durch eine größere Anzahl gleichartiger Linsen kann als eine Sinuskurve betrachtet werden und zeigt somit näherungsweise denselben Verlauf wie in einem zylindrisch geschichteten Medium, so daß beide innerhalb gewisser Grenzen als analog angesehen werden können.

---

[1]) S. Exner, Arch. f. d. ges. Physiol. **38**, 274—290, 1886.
[2]) L. Matthiessen, Exners Rep. **22**, 333—356, 1886.

Über die Bedingungen, welche für das Auftreten einer selbständigen photoelektrischen Spannung notwendig sind.

Von **Horst Teichmann** aus Dresden, zurzeit Cambridge.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 1. August 1932.)

Es wird gezeigt, daß das Auftreten einer selbständigen photoelektrischen Spannung an das Vorhandensein einer Verschiedenheit in der Verteilung der erlaubten Elektronenzustände in den aneinandergrenzenden, am lichtelektrischen Effekt beteiligten Medien geknüpft ist.

Die Existenz von Photoeffekten beruht darauf, daß unter geeigneten Umständen photoelektrische Elementarakte stattfinden können. Damit sei die Wechselwirkung eines Lichtquantes mit einem Atom bezeichnet, welche zur Abspaltung oder auch nur zur Hebung eines Atoms auf ein höheres Energieniveau führt; ein Vorgang, über den wir uns zwar kein bis ins einzelne gehendes Bild machen können, den wir aber energetisch durch die Einsteinsche Gleichung beherrschen.

Je nach den äußeren Umständen führen die photoelektrischen Elementarakte zum Auftreten eines Becquerel-, äußeren photoelektrischen (Hallwachs-), inneren photoelektrischen, Sperrschichtphoto- oder Kristallphotoeffektes.

Man pflegt die Photoeffekte, die soeben in der historischen Reihenfolge ihrer Entdeckung genannt wurden, in Volumen- und Grenzschichteffekte einzuteilen:

Volumeneffekte	Grenzschichteffekte
Innerer Photoeffekt	Äußerer Photoeffekt Sperrschichtphotoeffekt Becquereleffekt (Kristallphotoeffekt)

Bemerkenswert ist, daß diese Gliederung auch eine weitere charakteristische Eigenschaft erfaßt, durch welche diese beiden Klassen von Photoeffekten unterschieden sind: Alle Grenzschichteffekte zeigen nämlich das Auftreten einer selbständigen photoelektrischen Spannung, während der Volumeneffekt nur durch Anlegen einer Fremdspannung bemerkbar wird.

Im folgenden soll versucht werden, diese charakteristische Eigenschaft der Grenzschichteffekte durch eine allgemeine Bedingung zu erfassen. Es sei dazu bemerkt, daß bei jedem photoelektrischen Vorgang die primäre, durch den photoelektrischen Elementarakt hervorgerufene Erscheinung

eine Elektronenströmung ist. Diese führt im statischen Falle zu der im folgenden ausführlich diskutierten Ausbildung einer selbständigen photoelektrischen Spannung, welche wir elektrometrisch oder mittels einer Kompensationsmethode als „Leerlaufspannung" messen. Das Auftreten der einzelnen Grenzschichteffekte können wir folgendermaßen erklären:

1. Äußerer Photoeffekt. Eine Metallelektrode grenze gegen ein Vakuum. Dann ist der Verlauf des Energieniveaus, oberhalb dessen Elektronen existieren können, durch das Auftreten eines Sprunges charakterisiert, welcher der Größe der Austrittsarbeit entspricht (Fig. 1). Das Energieniveau ist im Vakuum punktiert angegeben, weil es dort nicht die ausgezeichnete Rolle eines solchen Grenzpotentials (im Metall bedeutet E_0 das kritische Energieniveau der Fermiverteilung) spielt. Denn im Vakuum kann ein Elektron in jedem Energiezustand existieren. Bei Belichtung der Metallelektrode finden dort photoelektrische Elementarakte statt. Die ausgelösten Elektronen treten unter Überwindung der Potentialschwelle Φ aus dem Metall ins Vakuum. Dabei lädt sich die Metallelektrode positiv auf. Dies bedeutet aber eine Senkung des Energieniveaus E_0. Im statischen Gleichgewichtszustand ist E_0 so weit gesenkt, daß auch die energiereichsten, schnellsten Elektronen nicht über die Potentialschwelle entkommen können. Im Vakuum hat sich dann eine Raumladung (Elektronenwolke) ausgebildet, deren Gesamtladung gerade die Aufladung der Elektrode kompensiert. Die Aufladung der Metallelektrode nehmen wir als selbständig auftretende photoelektrische Spannung wahr.

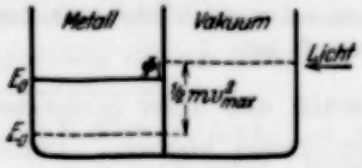


Fig. 1.

2. Sperrschichtphotoeffekt und Becquereleffekt. Wie F. Waibel[1]) gezeigt hat, kann man diese beiden Effekte aufeinander zurückführen. Eine gemeinsame Behandlung ist daher gerechtfertigt. In beiden Fällen findet der photoelektrische Elementarakt in einem Halbleiter (z. B. Cu_2O) statt. Die ausgelösten Elektronen durchsetzen eine Grenzschicht hohen Widerstandes, die etwa $5 \cdot 10^{-6}$ cm dick ist [F. Waibel und W. Schottky[2])], und gelangen in eine zweite angrenzende Elektrode (im Falle des Becquereleffektes ein Elektrolyt, im Falle des Sperrschichtphotoeffektes eine Metallschicht). L. Nordheim[3]) hat auf Grund des von A. H. Wilson[4]) ent-

[1]) F. Waibel, ZS. f. Phys. **76**, 281, 1932.
[2]) F. Waibel u. W. Schottky, Naturwissensch. **20**, 297, 1932.
[3]) L. Nordheim, ZS. f. Phys. **75**, 434, 1932.
[4]) A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 458, 1931; **134**, 277, 1931.

wickelten quantenmechanischen Modells eines Halbleiters zeigen können, daß eine solche hochohmige Schicht wie eine Potentialschwelle wirken kann. Der höhere Widerstand dieses Halbleiterteiles ist auf größere Reinheit zurückzuführen (F. Waibel und W. Schottky, l. c., sprechen von einer selektiven Sauerstoffarmut). Das Fehlen Smekalscher Störstellen (Verunreinigungen) bedingt einen Mangel an Leitungselektronen. Der Verlauf der Energieniveaus, oberhalb deren freie Elektronen existieren können, ist in Fig. 2 wiedergegeben. Infolge der größeren Elektronenkonzentration oberhalb des Energieniveaus E_2 im stärker verunreinigten Teil des Halbleiters wird in diesem das Energieniveau E_2 gesenkt gegenüber dem gleichen Niveau im reineren Teil des Halbleiters. Dies führt zur Ausbildung der Potentialschwelle Φ. Das mit E_2 bezeichnete Energieniveau spielt, wie A. H. Wilson (l. c.) gezeigt hat, im Halbleiter eine ausgezeichnete Rolle. Oberhalb dieses Niveaus existiert ein Kontinuum von Elektronenzuständen, welches teilweise von Leitungselektronen, die thermisch an Störstellen ausgelöst worden sind, besetzt ist. Zwischen den Energieniveaus E_1 und E_2 liegt eine Bande verbotener Zustände, in der nur von Verunreinigungen herrührende, diskrete Energieniveaus existieren können. Das kritische Energieniveau der Fermiverteilung E_0 fällt im reinen Material genau in die Mitte der verbotenen Zone.

Fig. 2.

Photoelektrisch im Halbleiter ausgelöste Elektronen können die Potentialschwelle, die durch die Konzentrationsunterschiede in den Verunreinigungen in der Nähe der anschließenden Metallelektrode aufgerichtet wird, überschreiten. Eine Aufladung, die wir wieder in Gestalt einer Leerlaufspannung messen, findet aber nur so weit statt, daß der durch die Aufladung bewirkte Rückstrom (wellenmechanischer Tunneleffekt) den Photostrom gerade kompensiert [J. Frenkel und A. Joffé[1])]. In diesem Punkte differiert der Sperrschichtphotoeffekt vom äußeren Photoeffekt. Das erklärt auch die Abhängigkeit der selbständig auftretenden photoelektrischen Spannung von der Belichtungsintensität, die mit der Einsteinschen Gleichung nicht in Einklang steht. Freilich spielt auch hier das aus der Einsteinschen Gleichung berechenbare Potential die Rolle eines Grenzpotentials, welches man bei geeigneter Größe der Potentialschwelle gerade noch erreichen könnte. Im Gegenteil zu den Verhältnissen

[1]) J. Frenkel u. A. Joffé, Phys. ZS. d. Sow.-Union 1, 60, 1932.

im Vakuum kann im Halbleiter keine nennenswerte Raumladung existieren. Bei Versuchen, den Sperrschichtphotoeffekt mit Hilfe des äußeren Photoeffektes zu erklären, findet man in dem Ersatzschaltungsschema daher stets einen hochohmigen Nebenschluß zur Photozelle angegeben [E. Perucca und R. Deaglio[1])].

3. Kristallphotoeffekt. Der Kristallphotoeffekt besteht in dem Auftreten einer selbständigen photoelektrischen Spannung bei der Belichtung von Halbleitereinkristallen [H. Dember[2]) untersuchte Cuprit und Proustit, R. Robertson, J. J. Fox und A. E. Martin[3]) Diamant], die stets so gerichtet ist, daß die Photoelektronen die dem Licht abgewendete Seite des Kristalls negativ aufladen. Wie ich zeigen konnte[4]), läßt sich die Existenz des Kristallphotoeffektes aus dem quantenmechanischen Halbleitermodell Wilsons ableiten. Wird man sich nämlich klar darüber, daß es für die Senkung der oberen Energiebande im Halbleiter gleich ist, ob die Elektronenkonzentration von Elektronen herrührt, die photoelektrisch aus Atomen der Muttersubstanz bzw. der Störstellen ausgelöst worden sind, oder von solchen, die ihre Existenz einer thermischen Auslösung verdanken, so erkennt man, daß die photoelektrisch erregten Atome wie „Verunreinigungen" wirken müssen, d. h. daß im belichteten Halbleiter das Energieniveau E_2 um so mehr gesenkt sein wird, je stärker die Belichtung ist. Da die Lichtintensität infolge der Absorption im Innern des Halbleiters exponentiell abklingt, müssen wir daher die Ausbildung einer Potentialschwelle Φ durch die Belichtung erwarten (Fig. 3). Beim Einsetzen der Belichtung führen die photoelektrischen Elementarakte zu einer Elektronenströmung oberhalb des Energieniveaus E_2 bis zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes, der durch eine Verschiebung der E_2-Niveaus zwischen den Einkristallenden gekennzeichnet ist. Diese Energiedifferenz messen wir als selbständig auftretende Spannung. Man kann daher, wenn man den Begriff der Potentialschwelle etwas weiter faßt, den Kristallphotoeffekt den Grenzschichteffekten zuordnen. Man muß sich aber bewußt bleiben, daß beim Kristallphotoeffekt

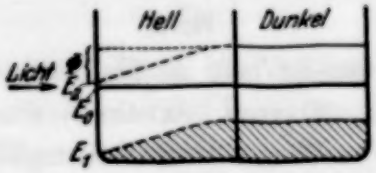


Fig. 3.

---

[1]) E. Perucca u. R. Deaglio, ZS. f. Phys. **72**, 102, 1931.
[2]) H. Dember, Phys. ZS. **32**, 554, 1931; **32**, 856, 1931; **33**, 207, 1932.
[3]) R. Robertson, J. J. Fox u. A. E. Martin, Nature **129**, 579, 1932.
[4]) Eine ausführliche Arbeit, bei deren Abfassung mich Prof. R. H. Fowler und Mr. A. H. Wilson dankenswerterweise unterstützten, erscheint demnächst in den Proc. Roy. Soc. London (A).

die Schwelle kein plötzlicher Sprung in einer submikroskopischen Grenzschicht ist, sondern daß sie sich asymptotisch über den ganzen Kristall erstreckt.

Den ausführlichen Betrachtungen zur Erklärung der Grenzschichteffekte können wir eine allgemeine Bedingung für das Auftreten einer selbständigen photoelektrischen Spannung entnehmen, wenn wir uns dabei des erweiterten Begriffes einer Potentialschwelle bedienen:

Das Auftreten einer selbständigen photoelektrischen Spannung ist an das Vorhandensein einer Potentialschwelle geknüpft, die durch das Aneinandergrenzen von Medien entsteht, in welchen die Verteilung der erlaubten Elektronenzustände eine verschiedene ist.

Den Anlaß zu dieser Arbeit gab ein Vortrag über Photoeffekte, den ich im Juli 1932 im Kapitza-Club hielt. Der Jahrhundertstiftung an der Technischen Hochschule Dresden danke ich dafür, daß sie mir den Aufenthalt in Cambridge ermöglichte.

Cambridge (Engl.), Juli 1932.

(Aus dem Forschungs-Institut der AEG.)

Die Geometrie des Beschleunigungsfeldes in ihrer Bedeutung für den gaskonzentrierten Elektronenstrahl.

Von **E. Brüche** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juli 1932.)

Es wird die Wirkungsweise der Beschleunigungsanordnung und ihrer Teile für den gaskonzentrierten Elektronenstrahl diskutiert und darauf hingewiesen, daß der richtungsändernden Eigenschaft der Felder wesentliche Bedeutung zukommt. Die Betrachtungen werden durch elektronenoptische Versuche belegt.

Unter einem ähnlichen Titel teilte H. Seyfarth-Danzig[1]) kürzlich mit, daß es nach den im Danziger physikalischen Institut und anderwärts gesammelten Erfahrungen stets möglich sei, bei vorgegebener Blendenform und vorgegebenem Gasdruck durch geeignete Wahl der Strahlstromstärke Fadenstrahlen[2]) zu erzielen. Für die Ausbildung von Fadenstrahlen sei die

---

[1]) H. Seyfarth, ZS. f. Phys. **76**, 395, 1932.

[2]) Das Wort „Fadenstrahl" wird in der Literatur gelegentlich zur Bezeichnung *jedes* engen Elektronenbündels nahezu konstanten Querschnitts gebraucht. Demgegenüber schlage ich vor, wie es bisher von uns durchgeführt wurde, enge Bündel nur dann als Fadenstrahl zu bezeichnen, wenn sie gaskonzentriert sind und daher der Bezeichnung entsprechend erhebliche Längen erreichen können. Danach gehört der „Fadenstrahl" als Grenzfall des „Knotenstrahls" zu der Gruppe der von van der Bijl und Johnson entdeckten Strahlen. Diese Strahlen unterscheiden sich prinzipiell von engen, wenig divergenten Bündeln, und zwar hinsichtlich der Herstellung und hinsichtlich des Mechanismus. Für die Herstellung eines nahezu parallelen Bündels wird man möglichst kleine Emission, kleinen Druck und hohe Geschwindigkeit wählen. Für den Fadenstrahl ist relativ hohe Emission und ein nicht zu kleiner Druck erforderlich, während die Geschwindigkeit 100 Volt erheblich unterschreiten kann. Dem Mechanismus nach unterscheiden sich das wenig divergierende Bündel und der Fadenstrahl insofern, als bei letzterem die Konstanz des Querschnitts durch Raumladung, die längs des *ganzen* Strahles ein zu ihm radiales Potentialfeld erzeugt, erzwungen wird, während das erstere als reine Trägheitserscheinung seine Existenz der guten Anfangsparallelisierung der Elektronenbahnen verdankt. Das ist auch der Grund, daß man einen Fadenstrahl, der seine Konzentrationslinsen mit sich trägt, viele Dezimeter lang machen kann, während ein anfangs gut parallelisiertes Bündel schon nach kurzer Wegstrecke diffus zu werden beginnt. Nach unserer heutigen Vorstellung, die durch theoretische Überlegungen und die in dieser Arbeit erwähnten lichtoptischen Experimente gestützt wird, findet beim Fadenstrahl wie beim Knotenstrahl die bei Gaskonzentration typische Pendelbewegung der Elektronen von einer Strahlwand zur anderen statt. Der Fadenstrahl ist als Grenzfall des Knotenstrahls für gleiche Dicke von Knoten und Bauch aufzufassen.

Blendenform gegenüber Gasdruck und Stromstärke von recht geringer Bedeutung.

Diese Notiz — als Ergänzung zu einer Arbeit[1]) über Demonstrationsversuche mit Fadenstrahlen — kann den Eindruck erwecken, als wenn wir, die wir im Forschungsinstitut seit Jahren mit gaskonzentrierten Elektronenstrahlen arbeiten, in dieser Frage eine Ansicht vertreten, die mit der Erfahrung im Widerspruch steht bzw. uns über diese Frage nicht im klaren seien. Es werde deswegen hier auf die Bedeutung der Anodenblende bzw. Beschleunigungsvorrichtung kurz eingegangen.

Dieser Anlaß gibt mir Gelegenheit, eine Auswahl bisher unveröffentlichter Versuche und Überlegungen zu diesen Fragen mitzuteilen. Wir hatten mit unserem Material bisher zurückgehalten, da uns der leitende

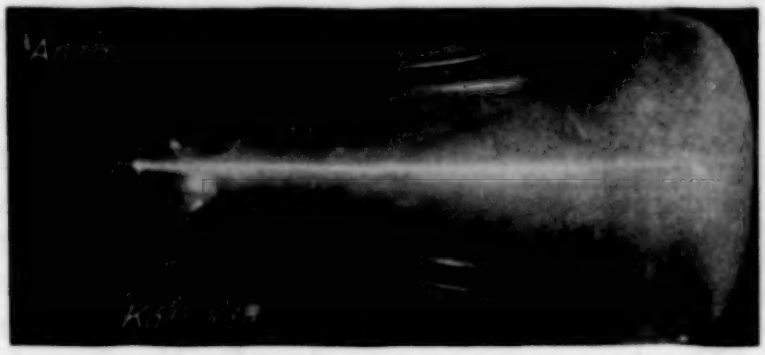


Fig. 1. Fadenstrahl hergestellt ohne Anodenblende vor der Kathode.

Gesichtspunkt für die einheitliche Behandlung unserer vielen Einzelbeobachtungen fehlte. Dieses Hindernis fällt jetzt fort, da wir einerseits in der zwangsmäßigen Kopplung zwischen gaskonzentriertem Elektronenstrahl und der die Strahlelektronen rücktransportierenden Gasentladung, andererseits in der elektronenoptischen Betrachtung des gaskonzentrierten Strahles solche Gesichtspunkte gefunden zu haben glauben. Zwei Arbeiten, in denen der Elektronenstrahl unter diesen Gesichtspunkten behandelt werden soll, sind experimentell abgeschlossen[2]). In vorliegender Veröffentlichung, die vorzugsweise die geometrischen und Feld-Voraussetzungen für das Entstehen der gaskonzentrierten Strahlen zum Gegenstande hat, wird für die zweite Hälfte die elektronenoptische Betrachtungsweise gewählt werden.

---

[1]) H. Voges, ZS. f. Phys. **76**, 390, 1932.

[2]) „Elektronenstrahl und Gasentladung" und „Der gaskonzentrierte Elektronenstrahl als elektronenoptisches Problem".

Um unsere Anschauung hinsichtlich der Bedeutung der Anodenblende für die Herstellung von Fadenstrahlen sogleich vorwegzunehmen: auch nach unseren Erfahrungen ist eine bestimmte Blendenform — insbesondere der „Anodentrichter" — nicht Voraussetzung für das Entstehen des Fadenstrahls. Diese Tatsache zeigt sehr deutlich der in Fig. 1 dargestellte Versuch[1]), bei dem die Anodenblende vor der Kathode ganz fortgelassen und durch einen Draht hinter der Kathode ersetzt wurde. Auch in diesem Fall kann ein Fadenstrahl entstehen, wenn nur die übrigen Bedingungen geeignet gewählt sind. Andererseits bin ich der Ansicht, daß die Blendenform der Anode oder, allgemeiner gesagt, die Geometrie des Beschleunigungsfeldes von gleicher Wichtigkeit für den gaskonzentrierten Elektronenstrahl ist wie Elektronengeschwindigkeit, Strahlstrom, Gasart und Gasdruck. Welche Strahlform entsteht, ist davon abhängig, unter welchen Winkeln gegen die Strahlachse die Elektronen die Anodenblende verlassen. Diese Winkel sind aber durch die geometrische Struktur des Beschleunigungsfeldes bestimmt, die wiederum von der Form und Anordnung der Kathode und Anodenblende beeinflußt wird.

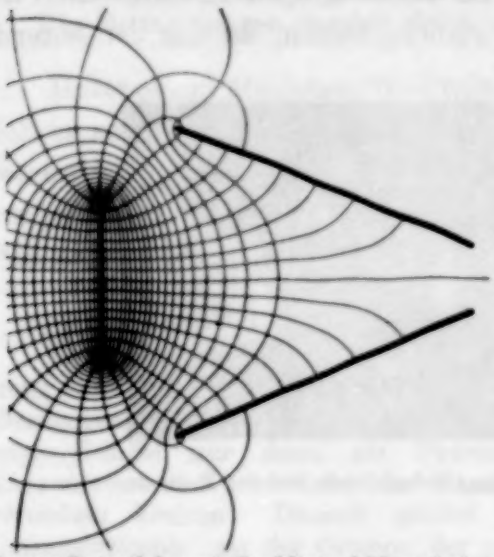


Fig. 2. Potential- und Kraftlinienfeld zwischen einem Trichter und einer Kreisplatte.

Wenn danach auch eine spezielle Form der Anodenblende — insbesondere der Anodentrichter — nicht Voraussetzung für das Entstehen des Fadenstrahls ist, so scheint es mir doch zweckmäßig zu sein, die bewährte Form des Anodentrichters für viele Fälle beizubehalten, wie es übrigens auch Voges[2]) getan hat.

1. Der Anodentrichter. Bei den ersten Versuchen[3]), bei denen sich der Fadenstrahl zeigte, war *zufällig* ein Kegelstumpf, der der Kathode die weite Öffnung zukehrte, benutzt worden. Dieser Anodentrichter, der in Fig. 2 mit seinem elektrostatischen Feld gegenüber der Kathode nach Messungen

[1]) Vgl. auch W. Westphal, Ann. d. Phys. **27**, 586, 1908; Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 823, 1912.

[2]) H. Voges, l. c.

[3]) E. Brüche u. W. Ende, ZS. f. Phys. **64**, 186, 1930.

an einem Modell[1]) dargestellt ist, ist auch dann noch oft in unserem Institut angewandt worden, als ich zeigte, daß mit einer planen Lochblende[2]) gegenüber der Kathode die Erzeugung von Fadenstrahlen möglich ist. Allein für die technische Konstruktion der Niederspannungs-Oszillographenröhre[3]) mit der unter Umständen auch Fadenstrahlen erzeugt werden können, haben wir die plane Lochblende ganz ohne Anodenhütchen gewählt.

Warum wir bei dieser Erkenntnis nicht allgemein zur Lochblende übergegangen sind, hat einen doppelten Grund. Erstens ist der Anodentrichter für die Beobachtung und Photographie der Strahlen zweckmäßiger, da er das störende Licht des intensiven Elektronenflusses zwischen Kathode und Anode für den Beobachter abschirmt und da er leichter zu justieren ist. Zweitens scheint der Anodentrichter bei höherem Gasdruck bzw. starker Emission die Eigenschaft zu erhalten, die Elektronen zu seiner Spitze hin zu leiten und den Strahl zu richten.

Der erste praktische Grund ist ohne weiteres einleuchtend. Für den zweiten, physikalischen Grund wäre zunächst die Voraussetzung zu prüfen, ob die unterstellte Wirkung des Anodentrichters wirklich auftreten kann. Da die speziellen Erscheinungen an metallischen Anodenflächen im Zusammenhang einer anderen Arbeit über biegsame Elektronenstrahlen bereits behandelt sind[4]), sei hier nur die allgemeinere Frage nach der Bedeutung der geometrischen Gestaltung und Anordnung von Kathode und Anode behandelt.

2. Die Aufgabe der Anodenblende. Die Hauptaufgabe der Anode besteht darin, die Elektronen auf die hohe Geschwindigkeit zu bringen, die sie zur Ionisation und damit zur Bildung eines gaskonzentrierten Elektronenstrahls überhaupt erst befähigt. Wäre das jedoch die einzige Aufgabe, so brauchte man die Anode natürlich nicht besonders zu gestalten, man brauchte sie nicht einmal *vor* der Kathode anzubringen. Die mit dem gaskonzentrierten Elektronenstrahl zwangsläufig gekoppelte Gasentladung, die den Rücktransport der verlangsamten Strahlelektronen besorgt, vermag

---

[1]) Die in dieser Arbeit mehrfach gezeigten Potentialbilder wurden am vergrößerten Modell mit Wheatstonescher Wechselstrombrücke in einem großen Wassertrog aufgenommen. Die in Fig. 2 mit eingetragenen Kraftlinien wurden als Orthogonaltrajektorien freihändig gezeichnet; sie erheben in Lage und Verteilung keinen Anspruch auf Exaktheit.

[2]) Z. B. W. Ende (Phys. ZS. **32**, 942, 1931), der eine Kombination von planer Lochblende und Trichter benutzte.

[3]) G. Dobke, ZS. f. techn. Phys. **13**, 432, 1932; vgl. auch Abschnitt 5 dieser Arbeit.

[4]) E. Brüche, „Biegsame Elektronenstrahlen", ZS. f. Phys., im Druck.

im allgemeinen die Strahlelektronen in ihrem Kathodenfall auf die notwendige Geschwindigkeit zu bringen. Die Anode ist dann, wie in dem Versuch der Fig. 1, Anode der Gasentladung und kann damit an einem beliebigen Orte im Versuchsrohr sitzen. Doch dieser Versuch weist gleichzeitig auf zwei andere Erfordernisse hin, für die normalerweise die Anodenblende von größter Wichtigkeit ist, nämlich Anfangsquerschnitt des Bündels und Anfangsneigung der Elektronenbahnen[1]).

Meine Experimente über die Herstellung eines Fadenstrahls ohne Anodenblende (Fig. 1) hatten erst dann den typischen Fadenstrahl mit seiner sehr scharfen Begrenzung und seinem auf lange Strecken konstanten Querschnitt ergeben, als ich eine Kathode sehr kleiner Emissionsfläche wählte und die Kathode außerdem hohlspiegelartig krümmte. Würde man eine allseitig gleichmäßig emittierende Kugel oder auch eine sehr große, gleichmäßig emittierende Kathodenfläche wählen, so würde man einen allgemeinen Elektronenstrom, aber kaum eine Zusammenschnürung zu einzelnen Bündeln erhalten. Das Auftreten gaskonzentrierter Strahlen ist an starke Diskontinuitäten in der räumlichen Verteilung der Elektronenstrahlung gebunden, da sich sonst das notwendige zum Strahl radiale Potentialgefälle nicht auszubilden vermag[2]). Die Anode muß also normalerweise noch als Strahlbegrenzung, als Blende wirken.

Die Erzeugung richtiger Anfangsneigung der Elektronen zu Beginn des Strahles, d. h. beim Durchtritt durch die Anode, ist eine andere wichtige Aufgabe der Anode. Würden die beschleunigten Elektronen von der Anode zwar auf einen kleinen Querschnitt ausgeblendet, aber doch sehr diffus ausgehen, so wäre ebenfalls ein bestimmter gaskonzentrierter Strahl schwer durch Variation der übrigen Bedingungen erzielbar. Bei dem Versuch der Fig. 1 hatte die Hohlspiegelkrümmung der Kathode in Gemeinschaft mit dem Raumladungsfeld des Kathodenfalls die notwendige Richtung der Bahnen erzielt. *Jedes* Beschleunigungsfeld bedingt zwar weitgehend eine allgemeine Richtwirkung auf das Bündel, aber gerade hinsichtlich der Winkel, die die aus der Anodenöffnung austretenden Strahlen gegen die Symmetrieachse haben, ist die Strahlbildung sehr empfindlich, so daß es durchaus nicht gleichgültig ist, wie das Feld zwischen Kathode und Anode

---

[1]) Auch die Verteilung der Elektronendichte im Strahl wäre bei genauerer Diskussion zu berücksichtigen.

[2]) Das scheint auch der Grund zu sein, weswegen es nicht gelingen will, Fadenstrahlen herzustellen, deren Durchmesser etwa 2 mm übersteigt. Der Fadenstrahl ist unterhalb 0,5 mm Durchmesser für Beobachtungen meist zu lichtschwach, oberhalb 1,5 mm beginnt er stark verwaschene Konturen zu bekommen.

gestaltet ist, eine Tatsache, die übrigens die Konstrukteure von Braunschen Röhren durchaus beachten[1]).

Wenigstens erwähnt sei noch eine für das Entstehen bestimmter Strahlformen wichtige Frage. Ich sprach oben getrennt vom Anfangsquerschnitt des Bündels und Anfangsneigung der Elektronenbahnen. Es liegt nahe, diese Darstellungsform durch die Betrachtung des Strahlöffnungswinkels zu ersetzen. In diesem Falle würde man annehmen, daß die Bahnen des Bündels von einem reellen oder virtuellen Punkte kommen. Nur in allererster Annäherung ist das erlaubt, denn die gewöhnliche Beschleunigungsvorrichtung wird diese Forderung nicht erfüllen. Sie ist ein elektronenoptisches System mit meist sehr erheblichen Aberrationsfehlern. Es scheint nun so zu sein, als ob nicht nur der Öffnungswinkel des aus der Anodenblende austretenden Bündels für die Bildung des gaskonzentrierten Strahls von Bedeutung ist, sondern auch die „sphärische" Aberration des Systems. Damit gewinnt die Trennung von Anfangsquerschnitt des Bündels und Anfangsneigung der Bahnen einen besonderen Sinn. Die Form der Anode bzw. die Geometrie des Beschleunigungsfeldes ist auch für Forderungen in dieser Richtung von Wichtigkeit.

Die Verzerrungen des statischen Feldes zwischen Kathode und Anode durch die Raumladung sind meist so erheblich, daß es keinen rechten Sinn hat, an Hand von elektrostatischen Feldbildern, wie sie für das Beispiel des Anodentrichters Fig. 2 zeigte, die Bewegung der Elektronenbahnen im einzelnen zu verfolgen. Erst bei sehr geringem Gasdruck wird die Geometrie des Beschleunigungskondensators für die Bahnneigung der beschleunigten Elektronen von praktisch allein ausschlaggebendem Einfluß. Für Elektronenstrahlröhren, die mit Gaskonzentration arbeiten, sind wir darauf angewiesen, günstige Anodenformen durch das Experiment zu finden und eine solche günstige Form ist nach den Erfahrungen im Forschungsinstitut das trichterförmige Anodenhütchen.

3. Der Wehneltzylinder als richtungsänderndes Organ. Ebenso, wie man es leicht übersieht, daß die Geometrie des Beschleunigungsfeldes von Wichtigkeit für die Anfangsneigung der Elektronenbahnen ist, so übersieht man es meist auch, daß der Wehneltzylinder primär die Bahnneigung steuert und in manchen Formen erst sekundär unter der Mitwirkung einer Blende zum Intensitätssteuerorgan wird. Das erkennt man am leichtesten

---

[1]) Vgl. z. B. W. Rogowski u. W. Grösser, Arch. f. Elektr. **15**, 381, 1925; E. Hudec, Elektr. Nachr.-Techn. **9**, 216, 220, 1932.

durch elektronenoptische[1]) Betrachtungen, zu denen wir nun übergehen wollen.

Das Beschleunigungsfeld, dessen Wirkung im vorhergehenden Abschnitt in üblicher Weise kurz behandelt wurde, kann elektronenoptisch als ein Linsensystem, als Kondensor aufgefaßt werden. Dieser Kondensor hat zunächst (wie jedes Beschleunigungsfeld) die Aufgabe, aus der diffusen Strahlung ungeeigneter de Broglie-Wellenlänge (Geschwindigkeit), welche die Strahlenquelle liefert, ein monochromatisches Bündel bestimmter, kleinerer de Broglie-Wellenlänge zu machen, indem er die Strahlen in ein Medium größeren Brechungsindex überführt. Er hat die besondere Aufgabe, dieses Bündel durch die Abschlußblende (Anodenblende) auf einen bestimmten Querschnitt abzublenden und den einzelnen Elektronen, die aus der Abschlußblende des Systems austreten, bestimmte Bahnrichtungen zu geben, d. h. ein Bündel bestimmten Öffnungswinkels und bestimmter Aberration zu erzeugen.

Fig. 3. Elektrische Elektronen-Einzellinse nach Brüche und Johannson.

Ebenso ist der Wehneltzylinder als ein Linsensystem aufzufassen, dessen Brennweite verstellbar ist. Wie in der Lichtoptik bedeutet das Einschieben einer Linse in den Strahlengang eine Änderung des Bündelöffnungswinkels. Um diese reine Linseneigenschaft zu beweisen, wollen wir die in Fig. 3 dargestellte Anordnung verwenden, die man als entarteten Wehneltzylinder ansprechen kann. Es ist eine von H. Johannson und mir im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über das elektrische Elektronenmikroskop benutzte Elektronen-Einzellinse, die mit unserem Mikroskopsystem aufs engste verwandt ist und wie dieses das Herausquellen zusammengepreßter Potentialfelder benutzt. Von dieser Linse konnte gezeigt werden, daß sie gute elektronenoptische Eigenschaften besitzt, so daß sich mit ihr z. B. elektronenmikroskopische Abbildungen praktisch verzerrungsfrei verkleinern lassen, wie es Fig. 5 an dem Beispiel

[1]) Leider kann hier keine Arbeit zur Einführung in diese noch ungewohnte Betrachtungsweise angegeben werden. Angaben über Elektronenoptik sind in folgenden Arbeiten verstreut: H. Busch, Ann. d. Phys. **81**, 974, 1926; Arch. f. Elektrot. **18**, 583, 1927; E. Brüche, im Buch Petersen, Forschung und Technik 23, 1930 (Springer); M. Knoll u. E. Ruska, Ann. d. Phys. **12**, 607, 1932; E. Brüche u. H. Johannson, Naturw. **20**, 49, 353, 1932.

einer Kathodenabbildung zeigt[1]). Wenn die Blendenöffnungen größer sind als der Bündelquerschnitt, wirkt diese Anordnung also allein ändernd auf

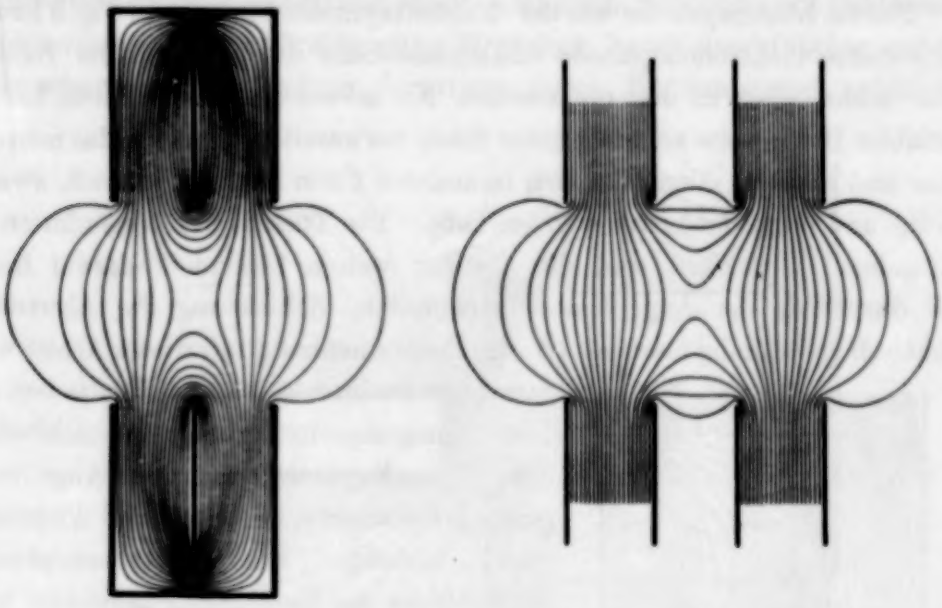


Fig. 4. Potentialfelder von elektrischen Elektronen-Einzellinsen.

den Öffnungswinkel des Elektronenbündels. Das gleiche gilt für einen Wehneltzylinder[2]), wie er z. B. in Fig. 6 mit seinem Potentialfeld zur Darstellung gebracht ist. Dieser Wehneltzylinder unterscheidet sich von der Elektronenlinse der Fig. 3 bzw. 4 insofern, als er durch nahezu plane brechende Flächen nach außen abgeschlossen ist.

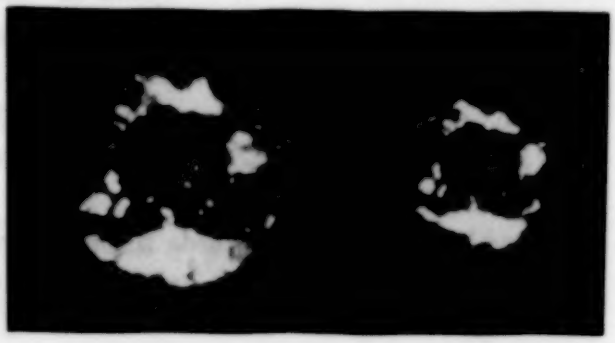


Fig. 5. Verkleinerung einer elektronenmikroskopischen Kathodenabbildung durch die Elektronen-Einzellinse.

Die Brechungswirkung wird hier mehr in den Innenbezirken des Systems erzielt. Den komplizierten Strahlengang, der sich nach den Regeln der geometrischen Optik zeichnen läßt, werden wir uns durch eine Einzellinse — bei genauerer Betrachtung mußte man mit Hauptebenen arbeiten — bedingt denken können. Diese Ersatzlinse würde bei negativer Auf-

[1]) Mitgeteilt in der Phys. Ges. und Ges. f. techn. Phys. Berlin, Juni 1932.

[2]) Wir werden aus dieser Betrachtung die Folgerung ziehen, daß die Herstellung eines Elektronenmikroskops auch mit zwei Wehneltzylindern als Linsen im Prinzip möglich sein muß.

ladung des Wehneltzylinders sammelnde, bei positiver zerstreuende Wirkung haben.

Solche Linsensysteme wie der Wehneltzylinder oder die in Fig. 3 bzw. 4 dargestellte elektronenoptische Einzellinse baut die lichtoptische Technik zwar nicht, aber in der organischen Natur werden geschichtete Linsen variabler Brennweite an wichtigster Stelle verwandt. Ich meine das menschliche und tierische Auge, das sich in anderer Form kaum so einfach, zweckmäßig und dabei fehlerfrei erzielen ließe. Die Theorie der Augenlinsen ist weitgehend entwickelt und die Optiker weisen besonders darauf hin[1]), daß durch die der Augenlinse eigentümliche Schichtung die Aberration praktisch vollständig beseitigt ist. Im Zusammenhang mit dieser Arbeit wird vorzugsweise interessieren, daß zwischen der Beschleunigungseinrichtung mit anschließendem Wehneltzylinder und dem Auge weitgehende Parallelität in Aufbau und Wirkungsweise besteht. Die elektronenoptische Sammellinse des Beschleunigungsfeldes entspricht der vorderen Augenkammer mit ihrer Sammelwirkung. Die Anodenblende entspricht der Iris. Der in ihrer Brennweite veränderlichen Linse des Wehneltzylinders entspricht beim Auge die geschichtete Kristallinse. Auch eine Eigentümlichkeit des Strahlenganges in jeder Beschleunigungsanordnung, auf den in dieser Arbeit sonst nicht besonders aufmerksam gemacht wurde, daß nämlich Strahlenquelle und Bild in Medien verschiedenen Brechungsindex eingelagert sind, ist in beiden Fällen vorhanden.

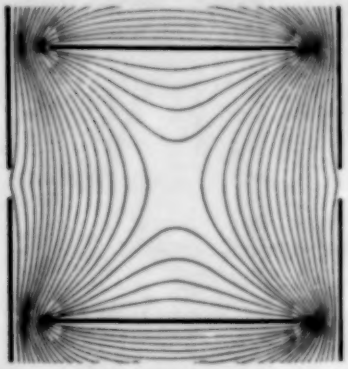


Fig. 6. Wehneltzylinder zwischen zwei Blenden gleichen Potentials.

Der Wehneltzylinder wurde bisher als reines Richtungssteuerorgan betrachtet. Andererseits wissen wir, daß er technisch auch als Intensitätssteuerorgan benutzt wird. Diese Verwendungsmöglichkeit ergibt sich bei dem diskutierten System durch die Mitwirkung der Abschlußblende. Die Möglichkeit ist lichtoptisch ganz genau so vorhanden, wenn man es hier auch nicht nötig hat, ein so kompliziertes System, bestehend aus einer Linse veränderlicher Brennweite und einer konstanten Blende zu verwenden. Die Möglichkeit, durch mechanische Mittel, wie Einschieben von Grauscheiben in den Strahlengang, mechanisches Verkleinern einer Blende (Irisblende) Intensitätsänderungen vorzunehmen,

[1]) L. Matthiessen, Grundriß der Dioptrik, S. 228. Berlin u. Leipzig, Teubner, 1877.

ist in der konstruktiven Elektronenoptik kaum gegeben. Aber auch die Anwendung ähnlicher Anordnungen wie der Kerrzelle, die ebenfalls ohne gleichzeitige Richtungsänderung arbeitet, ist dann, wenn man auf elektronenoptisch einwandfreien Strahlengang Wert legt, kaum durchführbar, macht doch schon die Verwendung derartiger durch Kondensatoren gebildeter

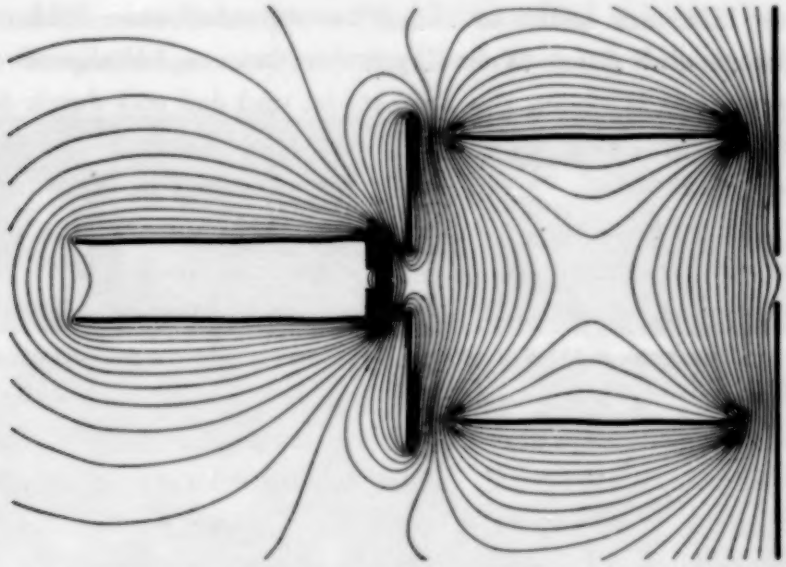


Fig. 7. Potentialfeld zwischen Kathode, Anode und Wehneltzylinder der AEG-Oszillographenröhre.

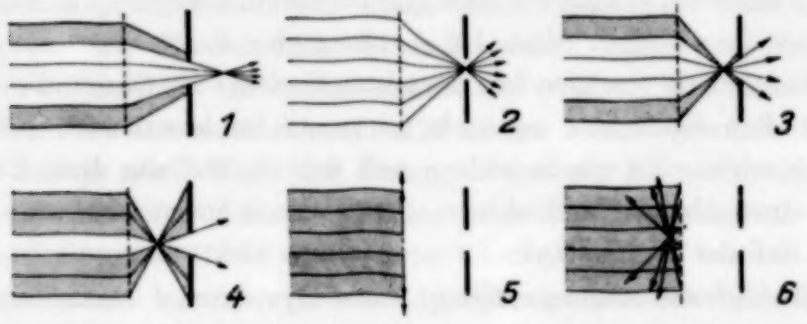


Fig. 8. Schema für die Wirkung einer Elektronenlinse als Intensitätssteuerorgan.

Vorrichtungen bei Fernsehröhren, wo keinerlei Ansprüche an die *bild*-optische Güte des Strahlenganges gestellt werden, Schwierigkeit.

Die Wirkungsweise des Wehneltzylinders mit zugeschalteter Blende sei für den Sonderfall des in Fig. 6 gezeigten Zylinders, der erst hinter dem Beschleunigungsfeld, wie es Fig. 7 zeigt, eingeschaltet ist, kurz betrachtet. Dazu diene die schematische Fig. 8, in der durch die gestrichelten Vertikalen in optisch üblicher Weise die Ersatz-

linse des Wehneltzylinders eingetragen ist. Die Betrachtung sei für ein paralleles Bündel durchgeführt. Die mit dem negativen Potential der Wehneltzylinderaufladung wachsende Krümmung der Ersatzlinse bedingt das Heranrücken des Brennpunktes, bis bei Bild 6 aus der Konvexlinse der Konkavspiegel geworden ist[1]). Wie dementsprechend die Intensitätsabnahme vor sich geht und bei Bild 5 die vollständige Sperrung erreicht ist, läßt sich leicht an Hand der schematischen Bilder verfolgen. Wir erkennen, daß beim Wehneltzylinder, wie es behauptet wurde, die richtungsändernde Wirkung das Primäre ist und daß erst durch den Einfluß der Blende die Wirkung als Intensitätssteuerorgan erzielt wird. Wir erkennen weiter, daß der Wehneltzylinder, der als Intensitätssteuerorgan benutzt wird, gleichzeitig Änderungen des Strahlöffnungswinkels bedingt.

Hätten wir im Falle der Fig. 8 ein konvergierendes oder divergierendes Bündel angenommen, oder hätten wir den Wehneltzylinder, wie es oft geschieht, zwischen Kathode und Anodenblende angeordnet, so wären unsere Überlegungen wesentlich komplizierter geworden. In diesen Fällen ist auch eine Intensitätssteuerung ohne Mitwirkung einer Blende möglich. Das liegt daran, daß für ein konvergierendes oder divergierendes Bündel die Strahlen verschiedener Neigung nacheinander zur Totalreflexion kommen und sich so die Bündelintensität allmählich verringert. Auch wäre bei Anordnung des Wehneltzylinders zwischen Kathode und Anode — ganz abgesehen von den hier besonders starken Feldverzerrungen durch Raumladung — zu berücksichtigen, daß das Beschleunigungsfeld in Wirklichkeit keine Linse im üblichen Sinne ist, sondern eine Folge brechender Flächen mit kontinuierlich wachsendem Brechungsindex, die durch die Strahlenbrechung dem Einfallslot zu auch bei *parallelen* brechenden Flächen wie eine Linse wirkt. Es würde viel zu weit führen, auf alle diese Fragen hier genauer einzugehen. Im Rahmen dieser Arbeit interessiert nur die Feststellung, daß der Wehneltzylinder primär eine elektronenoptische Linse ist.

4. Einfluß der Anfangsneigung. Das System der Raumladungslinsen hat die Aufgabe, das aus der Anode austretende Strahlenbündel zu der gewünschten Strahlform umzugestalten, also zu einem Fadenstrahl oder zu einem Knotenstrahl zu machen. Ob die Raumladungslinsen, deren Brechkraft der Elektronendichte proportional ist, diese Aufgabe erfüllen,

---

[1]) Durch kontinuierliche Änderung des Aufladepotentials von negativen zu positiven Werten vermag die Elektronenlinse folgende elektronenoptische Elemente zu durchlaufen: Planspiegel—Konkavspiegel—Konvexlinse—Planplatte—Konkavlinse—Konvexspiegel—Planspiegel. Vgl. auch E. Ruska, Ann. d. Phys. **12**, 650, 1932.

wird dabei außer von Gasart, Gasdruck, Strahlstrom auch von den Winkeln abhängen, unter denen die Strahlen aus der Anodenblende austreten.

An Stelle des ausführlichen Beweises dieser Behauptung, der in unseren Betrachtungen bisher fehlt, sei über entsprechende lichtoptische Versuche berichtet, die zu der eingangs erwähnten Untersuchung über den gaskonzentrierten Elektronenstrahl als elektronenoptisches Problem gehören und die das Behauptete für Lichtstrahlen zeigen. Einige dieser Versuche, die allerdings insofern mangelhaft sind, als sie die Abhängigkeit

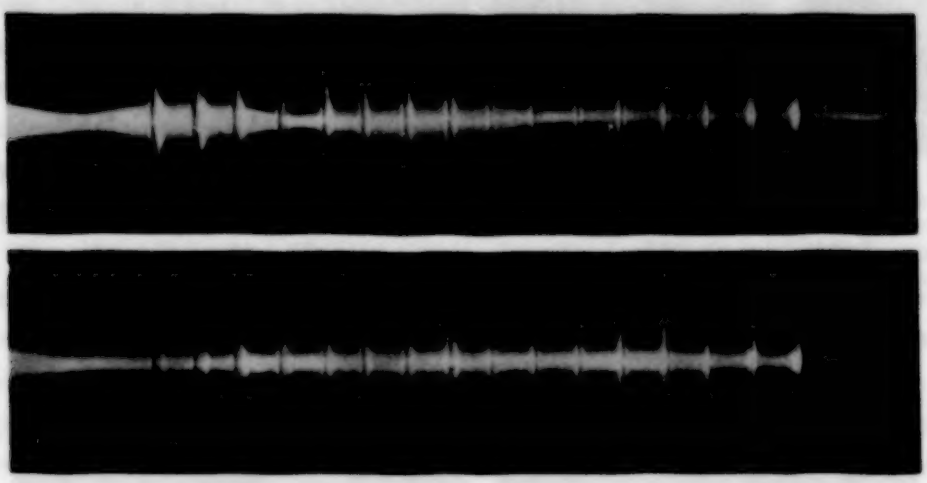


Fig. 9. Knotenstrahl und Fadenstrahl lichtoptisch hergestellt.

der Raumladungslinsen von dem Strahldurchmesser nicht berücksichtigen, zeigt Fig. 9. Die Raumladung ist dabei durch bikonvexe Brillengläser ersetzt, die in gleichen Abständen stehen und in ihren brechenden Kräften entsprechend der Intensitätsabnahme längs des Strahls gewählt sind. Man erkennt, daß je nach Wahl der Anfangsdaten ein Knotenstrahl oder ein Fadenstrahl mit dem diesen Strahlen sehr charakteristischen Aussehen entsteht.

Durch weitere Versuche läßt sich der Übergang zwischen beiden Strahlformen deutlich verfolgen und so die Frage beantworten, wann ein Fadenstrahl entsteht und welche Struktur er hat[1]). Als eine der wichtigsten Er-

[1]) Ich hatte früher vermutet, daß der Fadenstrahl als eine Schar parallel fliegender und durch die positive Raumladung parallel gehaltener Elektronen aufzufassen wäre. Diese Vermutung scheint schon theoretisch nicht haltbar zu sein. Durch obige lichtoptische Versuche und später zu veröffentlichende Überlegungen bin ich zu der Ansicht gekommen, daß der Fadenstrahl als ein entarteter Knotenstrahl aufzufassen ist, bei dem die Knoten bis auf die Dicke der Bäuche vergrößert sind, so daß die Umhüllende aller auf und ab pendelnder Elektronen ein Zylinder ist.

kenntnisse dieser Experimente sei noch erwähnt, daß bei gaskonzentrierten Strahlen die sphärische Aberration eine wichtige Rolle spielt. So zeigt z. B. Fig. 10 die sphärische Aberration einer optischen Linse, eine Erscheinung, die dem Beobachter von knotenbildenden Elektronenstrahlen gut bekannt ist. Bevor jedoch die Ergebnisse dieser Versuche ausführlicher veröffentlicht werden, soll erst versucht werden, die optischen Raumladungslinsen durch Formen, wie sie Fig. 11 zeigt, besser der Wirklichkeit anzugleichen, damit auch die Erscheinung der Elektronenabstreuung usw. mit erfaßt wird.

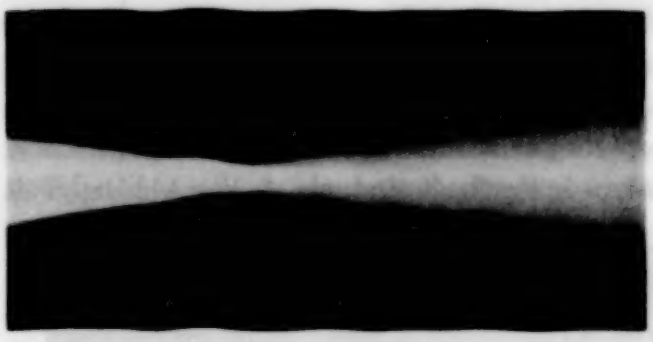


Fig. 10. Sphärische Aberration einer Linse durch Salmiaknebel sichtbar gemacht.

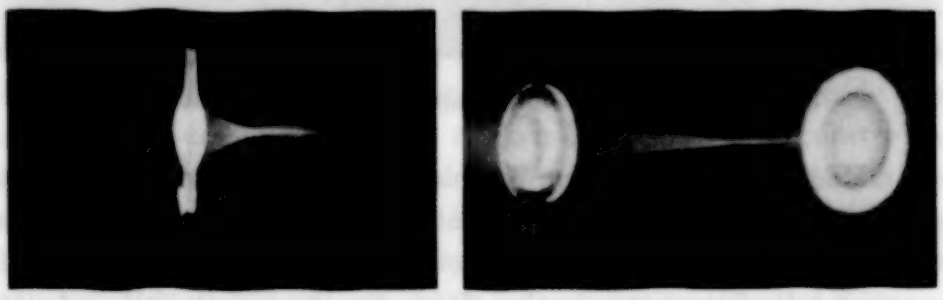


Fig. 11. Aus einer Styrolplatte gedrehte Linse, die in ihren Brechungseigenschaften entsprechend dem Potentialfeld im gaskonzentrierten Elektronenstrahl gewählt ist.

5. Konstruktion einer Beschleunigungsvorrichtung nach elektronenoptischem Gesichtspunkt. Ich möchte meine Ausführungen nicht abschließen, ohne die allgemeinen Betrachtungen über die elektronenoptische Funktion der Beschleunigungsanordnung durch ein praktisches Beispiel belegt zu haben. Es wurde behauptet, daß die Beschleunigungsvorrichtung ein elektronenoptisches System sei und daß auch die positive Raumladung, die sich der Knoten- bzw. Fadenstrahl selbst schafft, als eine Gruppe von Linsen aufzufassen wäre. Dann wird der Strahlquerschnitt am Knoten — beim Fadenstrahl liegen die Verhältnisse komplizierter — das Bild der Strahlungsquelle bzw. der Anodenblende sein, wie es in unserem Institut zuerst

K. Engel[1]) an dem Spezialfall der Abbildung eines Beschleunigungsnetzes zeigen konnte (Fig. 12).

Diese im Forschungsinstitut seit längerer Zeit geläufigen Vorstellungen sind von G. Dobke[2]) beim Bau unserer Braunschen Niederspannungsröhre berücksichtigt worden. Aus der Optik ist bekannt, daß man zur Erzielung eines hellen strukturlosen Fleckes nicht die Lichtquelle selbst, wie z. B. eine Glühlampe mit ihrem Faden, abbilden wird, sondern daß man eine Blendenfläche stark zu beleuchten hat, die dann als neue Lichtquelle wirkt. Bei der Abbildung der Blende erhält man dann einen gleichmäßig hellen, scharf umgrenzten Lichtfleck. Elektronenoptisch kann man das etwa durch Abbildung der Anodenblende, aber besser so realisieren, wie es Fig. 13 zeigt. Man wendet ein zweifaches Beschleunigungssystem an. Eine Vereinfachung dieses Systems ist die in Fig. 14 gezeichnete Anordnung, die Dobke gewählt hat. Sie stellt eine Art schwarzen Körper dar, dessen mit Elektronen beleuchtete Öffnung auf dem Fluoreszenzschirm abgebildet wird. Ist diese elektronenoptische Überlegung richtig, so hat man es damit vollständig in der Hand, den Punkt-

Fig. 12. Elektronenoptische Abbildung eines zwischen Kathode und Anode eingeschalteten, feinmaschigen Vorbeschleunigungsnetzes nach K. Engel.

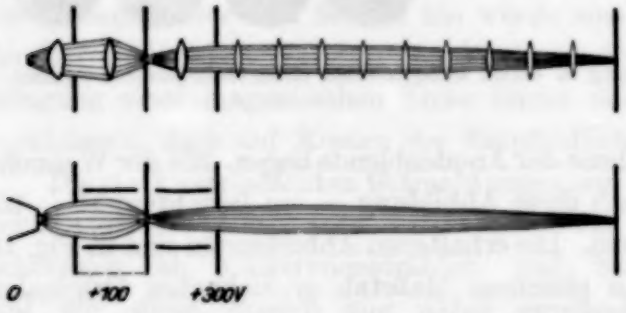


Fig. 13. Schema eines elektronenoptischen Systems zur Erzielung eines strukturlosen Leuchtfleckes.

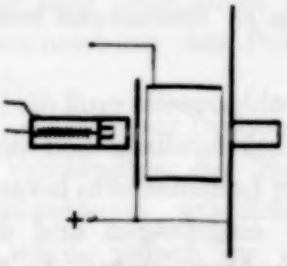


Fig. 14. Praktischer Aufbau eines elektronenoptischen Systems zur Erzielung eines strukturlosen Leuchtfleckes.

durchmesser zu wählen oder auch — wenn man es will — anders gestaltete Leuchtpunkte zu erzielen. Das Experiment hat auch diese Überlegungen durchaus bestätigt. Es ließen sich je nach der Größe der

[1]) Herrn Dr. Engel, der bei seinen Untersuchungen über Braunsche Röhren 1930 diese Abbildungserscheinung beobachtete, danke ich für die Erlaubnis, das bisher unveröffentlichte Bild hier mitteilen zu dürfen.

[2]) G. Dobke, ZS. f. techn. Phys. 13, 432, 1932.

abzubildenden Blende verschieden große, scharfe Leuchtpunkte erreichen. Einen sehr überzeugenden Versuch zeigt schematisch Fig. 15, in die auch der entsprechende optische Strahlengang schematisch eingetragen ist. Es war eine Kathodenblende mit drei 0,3 mm-Bohrungen auf den Ecken eines nahezu gleichseitigen Dreiecks von 0,7 mm Kantenlänge eingesetzt worden. Auf dem Leuchtschirm zeigen sich je nach dem Austrittswinkel der Strahlen, der bei diesen Röhren durch Wehneltzylinderspannung gewählt wird (vgl. Fig. 7 bzw. 14), drei mehr oder minder eng benachbarte Leuchtpunkte, die bei bestimmter Wehneltzylinderspannung (Krümmung der Korrektionslinse) scharf begrenzt erschienen. Hinter der Bildebene der

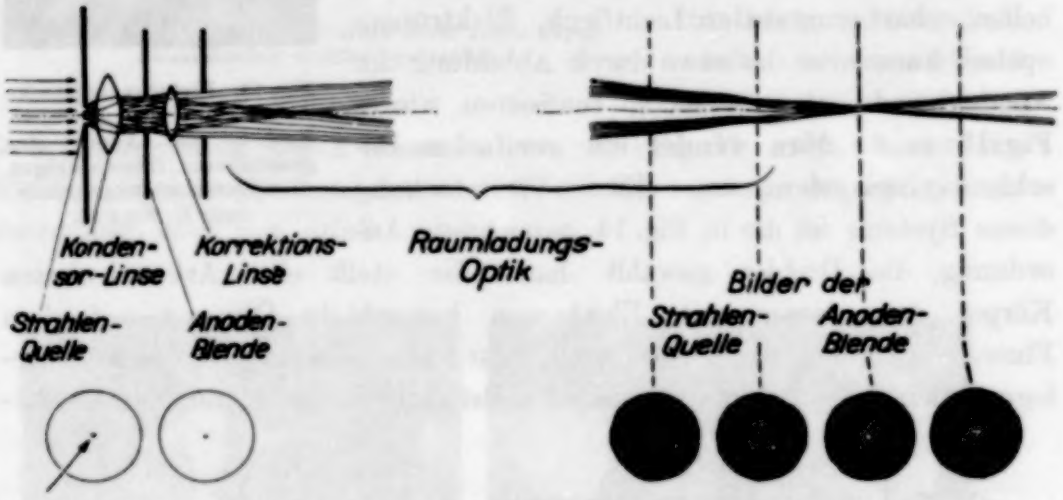


Fig. 15. Schematischer Strahlengang in einem komplizierten elektronenoptischen System.

Strahlenquelle muß die Bildebene der Anodenblende liegen. Mit der Wehneltkorrektionslinse ließ sich auch diese Abbildung — ein Leuchtpunkt — bis zum Leuchtschirm heranrücken. Die erhaltenen Abbildungen sind in Fig. 15 mit eingetragen und den in gleichem Maßstab gezeichneten Originalen gegenübergestellt. In Fig. 16 ist eine Mikrophotographie der Kathode in zehnfacher Vergrößerung zwischen zwei Kathodenabbildungen in natürlicher Größe wiedergegeben. Durch diesen Vergleich stellen wir fest, daß das Bild der Kathodenoberfläche durch das optische System der Röhre rund auf das Zehnfache vergrößert worden ist.

Solch eine Röhre ist also ein Elektronenmikroskop kleiner Vergrößerung, das sich in seiner Feldanordnung von dem bereits bekannten elektrischen Elektronenmikroskop wesentlich unterscheidet. Diese Erkenntnis macht uns auch die bei Braunschen Röhren mit Flächenkathode gelegentlich zu beobachtende Erscheinung, daß sich auf dem

Leuchtschirm mehrere Leuchtpunkte ausbilden, verständlich. Sie rühren von einzelnen stark emittierenden Punkten der Kathodenoberfläche her, die vergrößert und durch die Raumladungsoptik erheblich deformiert auf dem Schirm abgebildet werden. Wie erheblich die Verzerrung ist, zeigt der Vergleich der direkten Kathodenaufnahme und des Bildes in Fig. 16 rechts. Die relativ großen Emissionsöffnungen der Kathode sind im Bild durch die Wirkung der Gaskonzentration zu Leuchtpunkten zusammengezogen. Das ist allerdings ein sehr glücklicher Umstand für die Benutzung der Röhre als Oszillographenröhre, denn an sich wäre unser optisches System ohne zusätzliche Gaskonzentration unbrauchbar, da es

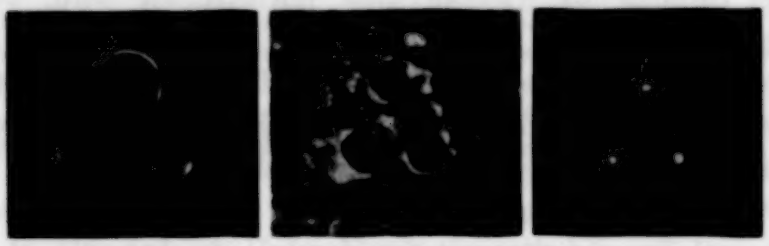


Fig. 16. Mikroaufnahme einer Dreilochkathode (Mitte) und Leuchtschirmbilder (links und rechts).

ein Vergrößerungssystem ist, während wir uns für diese Zwecke ein Verkleinerungssystem wünschen. Es liegt nahe, von vornherein ein Verkleinerungssystem zu bauen. Doch mit der notwendigen Verschiebung des Linsensystems zum Schirm hin würde eine unerwünschte Verringerung der Empfindlichkeit Hand in Hand gehen. So kann man zwar durch Anbringung einer magnetischen Linse hinter dem Leuchtschirm den Punkt verkleinern, doch auf Kosten der Empfindlichkeit [1]).

Die stark vereinfachten Betrachtungen ergeben bei genauerer Diskussion noch manche interessante Aufschlüsse, die das Verständnis der Beobachtungen an Elektronenstrahlen und Strahlensystemen erleichtern. Auf alle diese Fragen hier näher einzugehen, würde jedoch zu weit führen. Was im Zusammenhang mit dem Thema dieser Arbeit interessiert, hoffe ich auch durch die elektronenoptische Betrachtung des letzten Abschnittes gezeigt zu haben: Die Frage des Strahlenverlaufs hängt mit der Geometrie der Elektronenbeschleunigungsanordnung sehr eng zusammen.

[1]) Es ist ein besonderes elektronenoptisches Problem, das Abbildungssystem entsprechend wie beim Teleobjektiv mit herausgerückten Hauptebenen nahe dem Gegenstand (Kathode) anzuordnen und trotzdem ein sehr kleines Bild zu erzielen, wodurch allerdings der Mangel verkleinerter Empfindlichkeit nicht beseitigt wäre.

Zusammenfassung.

1. Das Entstehen eines gaskonzentrierten Elektronenstrahls, insbesondere eines Fadenstrahls, wird durch Gasart, Gasdruck, Strahlstrom und den Aufbau der Beschleunigungsanordnung bestimmt.

2. Die Beschleunigungsanordnung hat die Aufgabe, die Elektronen zu beschleunigen, einen Strahl bestimmten Durchmessers auszublenden und den einzelnen Elektronen bestimmte Bahnneigungen zu geben, unter denen sie aus der Anodenöffnung austreten.

3. Für die Erfüllung dieser Aufgaben der Beschleunigungsanordnung ist die geometrische Gestaltung des Beschleunigungsfeldes, die durch Form, Lage und Öffnung der Anodenblende mitbestimmt wird, von großer Wichtigkeit.

4. Durch lichtoptische Versuche mit Reihen äquidistanter Linsen wird gezeigt, daß für das lichtoptische Analogon des Faden- bzw. Knotenstrahls die Anfangsneigung der Elektronenbahnen wichtig ist.

5. Die Beschleunigungsanordnung wird als quasioptisches System aufgefaßt, und diese Anschauung wird durch Beobachtungen an einer nach elektronenoptischen Gesichtspunkten gebauten Braunschen Röhre belegt.

6. Der Wehneltzylinder wird in seiner Wirkung als Richtungs- und Intensitätssteuerorgan nach elektronenoptischen Gesichtspunkten diskutiert.

Berlin-Reinickendorf, im Juli 1932.

Nachtrag bei der Revision. Die Herren Dr. Knoll und Dr. Ruska hatten die Freundlichkeit, mir schon jetzt von ihrer Arbeit: „Das Elektronenmikroskop" Kenntnis zu geben, die ebenfalls in dieser Zeitschrift im Druck ist und die einige Punkte meiner vorstehenden Ausführungen berührt. Insbesondere enthalten die Abschnitte 5 bis 7 des theoretischen Teils jener Arbeit eine Anzahl von Folgerungen zur elektrischen Elektronenoptik, die in meiner Veröffentlichung ebenfalls diskutiert und *auch experimentell* geprüft sind. Es dürfte nicht an der Zeit sein, hier auf einzelne Fragen, in denen ich mit den Herren Knoll und Ruska nicht ganz übereinstimme, näher einzugehen.

Bemerken möchte ich noch, daß in den Arbeiten Goldsteins über Kanalstrahlen zu der von den Herren Knoll und Ruska angeschnittenen Frage einer geometrischen Optik positiver Teilchen bereits experimentelles Material vorliegt.

Untersuchungen an Radiometern. IV[1]).

Experimentelle Beiträge zur Prüfung der Theorien des gewöhnlichen Einplatten-Radiometers.

Von **W. Gerlach** und **W. Schütz** in München.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juli 1932.)

Zur Prüfung der verschiedenen Theorien des Radiometereffektes im hohen Druckbereich fehlten bisher absolute Messungen der Temperaturdifferenzen und der Radiometerkraft am Einplattenradiometer. Die Durchführung dieser Messungen ergab neben Erkenntnissen über die thermische Gleitung eine angenäherte Bestätigung der Epsteinschen, eine Widerlegung der Einsteinschen Radiometertheorie.

§ 1. Problemstellung. In mehreren theoretischen und experimentellen Arbeiten hat Hettner[2]) im Anschluß an prinzipielle Überlegungen von Maxwell die Auffassung begründet, daß die Ursache der Radiometerkräfte im Gebiet hoher Gasdichten in einer Gasströmung, der sogenannten *thermischen Gleitung* zu suchen ist. Die durch äußere Einwirkung an der Oberfläche des Systems hervorgerufenen Temperaturdifferenzen führen zu einer Gleitströmung der angrenzenden Gasschichten. Die Reaktionskraft auf diese Bewegung tritt als Radiometerkraft in Erscheinung. Die Anwendung der Theorie auf verschiedene Radiometerkonstruktionen hat zu bemerkenswerten Erfolgen geführt, doch stand ihre quantitative Prüfung und der direkte Nachweis der thermischen Gleitströmung an dem gewöhnlichen Einplattenradiometer bislang aus.

Theoretisch bestehen in diesem Fall gewisse Schwierigkeiten, da die Voraussetzung für die Gültigkeit des Gesetzes der thermischen Gleitung, daß die freie Weglänge klein gegen alle maßgebenden Dimensionen ist, nicht recht erfüllt ist. Im Bereich der Gasdichten, bei denen ein merklicher Radiometereffekt beobachtet wird, sind die freien Weglängen der Moleküle wohl noch klein gegen die Flächendimensionen, aber größer als die üblichen Dicken der Radiometerflächen. Hettner hat keine Formel für das Einplattenradiometer angegeben. Auf Grund einer etwas anderen Betrachtungs-

[1]) Vgl. ZS. f. Phys. **14**, 285, 1923; **15**, 1, 1923; **21**, 254, 1924.

[2]) G. Hettner, ZS. f. Phys. **27**, 12, 1924; sowie Ergebn. d. exakt. Naturw. **7**, 209, 1928.

weise findet A. Einstein[1]) für die Größenordnung der auftretenden Radiometerkräfte die Formel:

$$K = p \cdot \lambda \frac{\Delta T}{T}, \tag{1}$$

K = Kraft pro Längeneinheit der Berandung des Systems.
ΔT = Temperaturdifferenz der beiden Seiten des Systems.
p = Druck des umgebenden Gases.
λ = Freie Weglänge des umgebenden Gases.
T = Temperatur des umgebenden Gases.

Da $\lambda \sim 1/p$, sollte die Radiometerkraft bei einseitiger Bestrahlung des Plättchens mit konstanter Intensität nur in dem Maß druckabhängig sein, als die Temperaturdifferenz ΔT vom Druck abhängt. Gegen die Formel spricht ein seit langem bekanntes empirisches Ergebnis, wonach die Radiometerkraft $K \sim 1/p$ ist; es müßte also $\Delta T \sim 1/p$ sein, wenn die Formel gültig sein soll. Durch direkte Messungen von ΔT wurde nun festgestellt, daß in der Tat eine Abhängigkeit vom Druck vorhanden ist, die auch wohl in einem gewissen Intervall als proportional $1/p$ angesehen werden kann[2]), doch fehlt sowohl der experimentelle Beweis als auch die theoretische Einsicht, daß hier eine allgemeine Gesetzmäßigkeit vorliegt.

Die Neubelebung des Interesses am Problem der Radiometerkräfte veranlaßte Epstein[3]) und Sexl[4]) zur Entwicklung ihrer Theorien auf hydrodynamischer Grundlage. Die Anwendung dieser Theorien auf das gewöhnliche Einplattenradiometer führte zu den folgenden Formeln:

$$K = \frac{8}{3} p \cdot \lambda^2 \cdot \frac{\Delta T}{T} \quad \text{(Epstein)}, \tag{2}$$

$$K = \frac{14{,}72}{n+5} p \lambda^2 \cdot \frac{\Delta T}{T} \quad \text{(Sexl)}, \tag{3}$$

K = Radiometerkraft.
n = Anzahl der inneren Freiheitsgrade der Gasmoleküle ($n = 2$ für zweiatomische Gase).
$p, \lambda, T, \Delta T$ = Bedeutung wie in Formel (1).

---

[1]) A. Einstein, ZS. f. Phys. **27**, 1, 1924.
[2]) Siehe unter § 2, ferner indirekt aus Messungen von H. E. Marsh, E. Condon u. L. B. Loeb, Journ. Opt. Soc. Amer. **11**, 257, 1925; J. Bleibaum, ZS. f. Phys. **49**, 590, 1928.
[3]) P. S. Epstein, Phys. Rev. **31**, 914, 1928; ZS. f. Phys. **54**, 537, 1929.
[4]) Th. Sexl, ZS. f. Phys. **52**, 249, 1928.

Die Voraussetzung über die freie Weglänge der Gasmoleküle, die bei der Ableitung der Formeln eingeführt wird, ist dieselbe, die oben im Zusammenhang mit der Hettnerschen Theorie genannt wurde.

Die Epsteinsche Arbeit hat eine wesentliche Vertiefung des Verständnisses der Vorgänge gebracht. Es geht u. a. daraus hervor, daß der Radiometereffekt nicht ein „Randeffekt" schlechthin ist, wie man auf Grund des Ergebnisses der A. Einsteinschen Überlegungen vermuten konnte. Bei konstanter Temperaturdifferenz der beiden Seiten des Radiometersystems ist der Effekt unabhängig von der Flächengröße und der Länge der kreisförmigen oder elliptischen Umrandung. Bei konstanter einseitiger Bestrahlung sollte die Kraft allerdings dem Radius des Plättchens proportional sein, wenn der Temperaturausgleich der beiden Seiten ausschließlich durch das umgebende Gas erfolgt (z. B. dick berußte Radiometersysteme).

Gegenüber der A. Einsteinschen Formel liefern die Formeln (2) und (3) die Radiometerkraft (wegen $\lambda \sim 1/p$) in Übereinstimmung mit der Erfahrung dem Druck umgekehrt proportional. Ebenfalls in Übereinstimmung mit der Erfahrung sind die Radiometerkräfte verschiedener Gase dem Quadrat der freien Weglänge proportional[1]). Die Gültigkeit dieser Gesetzmäßigkeiten kann allerdings nur erwartet werden, wenn ΔT druckunabhängig ist. Da letzteres im allgemeinen nicht der Fall ist, muß zu einer quantitativen Prüfung der Formeln die Temperaturdifferenz als Funktion von p direkt gemessen werden, wie es im folgenden geschehen ist.

Allen diesen Theorien gemeinsam ist die Vorstellung, daß infolge von Temperaturdifferenzen an der Oberfläche der Systeme Gasströmungen auftreten[2]). Der Nachweis der realen Existenz dieser Strömungen wird in § 2c dieser Arbeit für das Einplattenradiometer zum erstenmal erbracht.

Was die quantitativen Aussagen der Formeln betrifft, so besteht zwischen den Formeln (2) und (3) nur eine unwesentliche Differenz, die jedoch nicht auf der Verwendung verschiedener Definitionen der freien Weglänge durch die Autoren zu beruhen scheint. Dem Zahlenfaktor $^8/_3 = 2{,}67$ bei Epstein entspricht der Faktor 2,10 bei Sexl, wenn $n = 2$

---

[1]) J. Bleibaum, Dissertation Tübingen 1926.

[2]) Je nach der Konstruktion des Radiometersystems können vorwiegend in Betracht kommen: Temperaturdifferenzen längs der bestrahlten Fläche oder längs der unbestrahlten Fläche, oder zwischen der vorderen und der hinteren Fläche. Die in Betracht kommenden Faktoren sind dabei das Verhältnis von innerer zu äußerer Wärmeleitung, die Dicke des Systems und die Verwendung eines einfachen Plattenradiometers oder einer Nicholsschen bzw. Tearschen Schutzplatte.

gesetzt wird. Wesentlicher ist der zahlenmäßige Unterschied zwischen den Formeln (1) und (2):

$$\frac{K_{\text{Einstein}}}{K_{\text{Epstein}}} = \frac{2\pi a \cdot 3}{8\lambda} = 2{,}35\,\frac{a}{\lambda}.$$

Im Druckbereich $\lambda < a$ (a = Radius der Radiometerplatte) ist die nach Einstein berechnete Radiometerkraft größer als die nach Epstein berechnete. Dem oben erwähnten prinzipiellen Unterschied im Bau der Formeln entsprechend wächst der Unterschied der zahlenmäßigen Ergebnisse mit zunehmender Gasdichte. Die quantitative Prüfung der beiden Formeln, die entschieden gegen die von Einstein abgeleitete spricht, wird in § 4 dieser Arbeit durchgeführt.

§ 2. Temperaturmessungen an Radiometern und der thermische Nachweis der thermischen Gleitung. a) Apparatur. Alle Radiometerplättchen wurden aus Platinfolien hergestellt. Auf diese wurden die Thermoelemente aus Cu- und Konstantandrähten von 0,05 mm Durchmesser mit einer Spur Tinol aufgelötet. Dies läßt sich ohne starke Verbeulung der Plättchen sehr sauber ausführen. Die Photographie (Fig. 1) gibt ein Plättchen vergrößert wieder, auf das insgesamt vier Thermoelemente aufgelötet waren. Die Plättchen hingen in einem Rezipienten frei an den Thermoelementdrähten. Die letzteren waren an einem dünnen Glasstab angekittet und an diesem entlang ins Freie geführt. Zur Konstanthaltung der Temperatur der Nebenlötstellen, die der Temperatur im Rezipienten nahe gleich sein mußte, wurden diese direkt nebeneinander in Watte eingepackt. Wurden Differentialthermoelemente (Cu-Konstantan-Cu) gebraucht, so befanden sich die Nebenlötstellen in mit Paraffinöl gefüllten Glasröhren und diese in schmelzendem Eis.

Fig. 1.
Radiometerplättchen mit Thermoelementen.

Der Thermostrom wurde mit einem Paschen-Panzer-Galvanometer mit 11,7 Ohm innerem Widerstand gemessen. Die Empfindlichkeit war bei 2 m Skalenabstand und 6 Sekunden Schwingungsdauer $2 \cdot 10^{-9}$ Amp./Skt. Sämtliche Messungen mußten wegen magnetischer Störungen bei Nacht ausgeführt werden; eine Meßreihe dauerte etwa 5 Stunden.

Als Rezipient diente ein etwa 30 cm langes Glasrohr von 5 cm Durchmesser mit drei Ansatzrohren. Durch eines wurden die Radiometerplättchen eingeführt; an das zweite war das Verbindungsstück für das Vakuummeter

angeblasen. Das dritte Rohr führte zur Pumpe und einem abgekürzten Manometer. Zur Zulassung der Strahlung diente eine mit Picein aufgekittete gute planparallele Glasplatte als Fenster. Das ganze Rohr war in Watte gepackt.

Sämtliche in der Apparatur verwendeten Gase mußten vollkommen trocken sein, dann waren die Temperaturmessungen reproduzierbar. Der Gasdruck im Rezipienten wurde bis herab zu etwa 1 mm mit einem abgekürzten Manometer, unterhalb von 1 mm mit einem für Luft und Wasserstoff geeichten Konvektionsmanometer der Firma W. C. Heraeus-Hanau gemessen, welches sich sehr bewährt hat.

Als Bestrahlungsquelle fand ein Autoscheinwerferlämpchen Verwendung, welches mit einer Linse ein gutes Parallelstrahlenbündel lieferte (Durchmesser = 6 cm). Der mittlere homogenste Teil dieses Strahlenbündels wurde zur Bestrahlung der Plättchen verwendet, und das am Plättchen vorbeigehende Licht weitgehend abgeblendet. Die Skalenbeleuchtung hatte keinen nachweisbaren Einfluß auf die Messungen.

Peinliche Sorgfalt erforderte die Konstanthaltung der Stromstärke der Bestrahlungslampe, die immer mit Unterspannung gebrannt wurde. Die Unsicherheit durch Strahlungsschwankungen beträgt 2%.

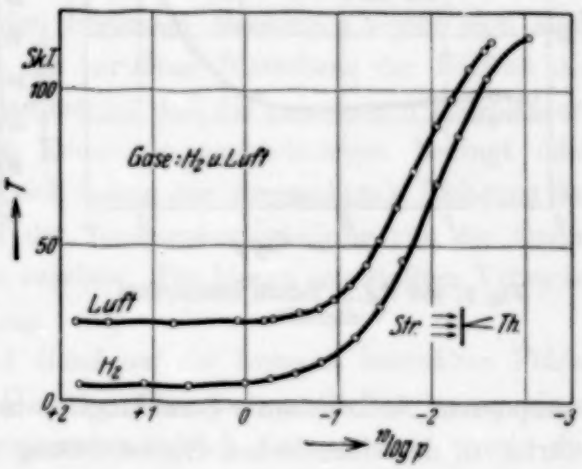


Fig. 2.
Temperatur im Mittelpunkt der Rückseite eines homogen bestrahlten, dünnberußten Radiometers.

b) Ergebnisse. 1. ΔT auf der Rückseite homogen bestrahlter Radiometer. Die ersten Messungen bestätigten die Erwartung, daß die Temperatur auf den Radiometerplättchen bei homogener Bestrahlung mit konstanter Intensität zwischen Atmosphärendruck und einigen mm Hg druckunabhängig ist. Erst in dem Druckbereich, in dem der Radiometereffekt üblicherweise beginnt, wird die durch Bestrahlung hervorgerufene Temperaturerhöhung gegenüber der Umgebung druckabhängig. In Fig. 2 ist die Temperatur im Mittelpunkt der nichtbestrahlten Seite des Plättchens Nr. 1 (Fläche $6{,}5 \cdot 4\ \text{mm}^2$, Dicke 0,0058 mm) dargestellt. Das Plättchen war auf der homogen bestrahlten Vorderseite dünn kaltberußt. Bestrahlt

wurde bei den beiden Messungen mit der gleichen Strahlungsenergie. Als Abszisse ist der Logarithmus des Gasdrucks, als Ordinate der zur Temperatur proportionale Galvanometerausschlag aufgetragen. Man erkennt in beiden Fällen die starke Abhängigkeit der Temperatur vom Gasdruck ($p < 1$ mm Hg) und insbesondere auch von der Gasart. Mit abnehmendem Gasdruck verschwindet die Abhängigkeit von der Gasart, wie es den Verhältnissen im Knudsengebiet entspricht, und die Temperatur strebt einem konstanten Endwert zu.

Bei stärkerer Berußung tritt eine bemerkenswerte Änderung im Verlauf der Temperaturkurve ein. Das Minimum in der Fig. 3 zwischen 1 und 0,1 mm Hg deutet darauf hin, daß außer der Wärmeleitung im Gas noch ein weiterer Vorgang die End-

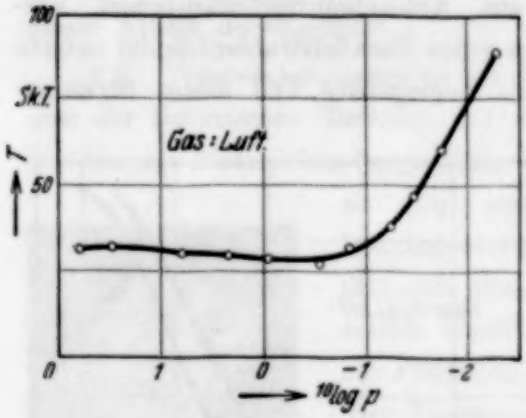


Fig. 3, wie Fig. 2, jedoch dickberußte Vorderseite.

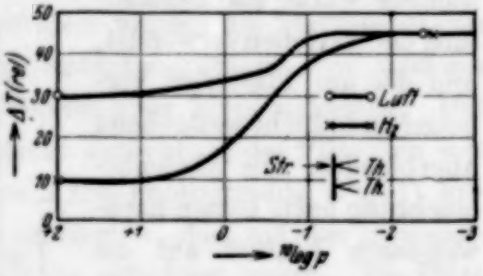


Fig. 4. Temperaturdifferenz zwischen einer bestrahlten und einer unbestrahlten Ecke als Funktion des Gasdrucks.

temperatur bei konstanter Strahlungsintensität bestimmt. Dieser Vorgang dürfte in der thermischen Gleitströmung auf der Plättchenoberfläche zu suchen sein, die infolge einer Temperaturdifferenz zwischen Mitte und Rand auftritt und eine Abkühlung zur Folge hat. Wir kommen darauf zurück[1]).

2. *ΔT zwischen zwei Stellen bei lokaler Bestrahlung.* Eine weitere Beobachtungsreihe wurde an einem rechteckigen System durchgeführt, das an zwei auf der Rückseite diametral gegenüberliegenden Ecken je ein Thermoelement trug. Die Vorderfläche des Plättchens war kaltberußt und wurde an der Ecke des einen Thermoelementes punktförmig bestrahlt.

[1]) Außer diesen Beobachtungen bei homogener Bestrahlung der Plättchen wurden solche bei lokaler Bestrahlung ausgeführt. Bei einer Beobachtungsreihe wurde z. B. das rechteckige Plättchen längs Streifen gleicher Breite wechselweise in der Mitte und an den Rändern bestrahlt und die Temperatur in der Mitte der Rückfläche wie früher gemessen. Die Beobachtungen ergeben einige interessante Aufschlüsse über die Wirkung inhomogener Schwärzung und von Verbeulungen der Plättchen. Wir gehen jedoch nicht an dieser Stelle näher darauf ein.

Das Ergebnis der in Luft und Wasserstoff ausgeführten Messungen ist eine Druckabhängigkeit der Temperaturdifferenz (Fig. 4). Der reine Einfluß des Gases als Ausgleichsfaktor für Temperaturdifferenzen wird hier durch den Einfluß des Metalles verschleiert, so daß das Auftreten einer Gleitströmung nicht in dem Maß sinnfällig in Erscheinung tritt, wie in dem sogleich (Abschnitt 3) zu behandelnden Fall der starkberußten Platte und der Doppelplatte.

Vorher sei noch zu Fig. 4 bemerkt, daß bei tiefen Drucken ΔT unabhängig von Gas und Druck wird und daß das Verhältnis von $\Delta T_{H_2} : \Delta T_{Luft}$ bei hohem Druck einen durchaus plausiblen Wert hat, bedingt durch den Unterschied in der Gasleitung und der überlagerten Leitung durch das Metall des Plättchens. Wieweit im Verlaufe des Übergangsgebietes die thermische Gleitung zum Ausdruck kommt, ist prinzipiell wohl nicht zu sagen, weil eine Berechnung in diesem Druckgebiet unmöglich ist. Aber durch Vergleich dieser Kurven mit den folgenden Messungen ergibt sich auch schon in dem einfachen Falle des berußten Blättchens der Einfluß der thermischen Gleitung. Ferner sei betont, daß die gemessenen Temperaturausgleichsvorgänge nicht durch Konvektionserscheinungen bedingt oder modifiziert sind. Sonst müßte sich wegen der vorgegebenen Richtung der Schwerkraft eine Abhängigkeit der Temperaturverteilung von der Orientierung der Blättchen im Raum ergeben. Die hierzu angestellten Versuche zeigten hiervon keine Andeutung.

3. ΔT zwischen Mitte und Rand auf der homogen bestrahlten Fläche eines berußten Radiometers. Um der thermischen Gleitströmung einen größeren Einfluß auf den Temperaturausgleich einzuräumen, wurde das tangentiale Temperaturgefälle zwischen Mitte und Rand eines Plättchens auf der bestrahlten und auf der unbestrahlten Seite gemessen. Die Plättchen waren folgendermaßen konstruiert (Fig. 5): Auf einer Glimmerplatte wurden zwei Platinfolien durch einen sehr schmalen Schlitz getrennt aufgekittet, und auf sie ein Differentialthermoelement aufgelötet. Die bestrahlte Fläche war schwach kaltberußt. Es ergab sich so ein für die verwendeten Apparate fast unmeßbar kleines Temperaturgefälle (etwa $^1/_2$ Skalenteil Galvanometerausschlag) von der Mitte zum Rand auf der unbestrahlten Seite, dagegen ein starkes Temperaturgefälle von der Mitte zum Rand auf der bestrahlten Seite. Fig. 6 zeigt die Druckabhängigkeit dieser Temperaturdifferenz und die Abhängigkeit von der Gasart. Im Bereich tiefer Drucke verschwindet der Einfluß des Gases, und die Temperaturdifferenzen streben einem für Luft und Wasserstoff gemeinsamen Grenzwert zu, wie es den Verhältnissen im Knudsengebiet entspricht. Bemerkenswert ist

das in der auf Luft bezüglichen Kurve stark ausgeprägte und in der entsprechenden Wasserstoffkurve noch sicher erkennbare Minimum. Wir sehen in diesem erhöhten Temperaturausgleich im Gebiet von $^1/_{10}$ mm Hg unmittelbar die Auswirkung einer thermischen *Gleitströmung* an der Oberfläche des homogen bestrahlten Plättchens in diesem mittleren Druckbereich[1]).

Bei hohen Gasdichten ist die Temperaturdifferenz der beiden Teile der Platinfolie dadurch bedingt, daß die Wärmeleitungsverluste durch das Gas am Rand des Plättchens größer sind als in der Mitte. Die gleiche

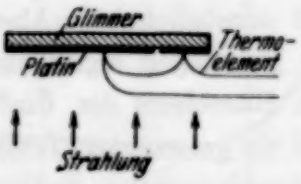


Fig. 5. Radiometerplatte mit großer thermischer Gleitung. Gesamtfläche $9 \times 12\,mm^2$; Gesamtdicke $45\,\mu$.

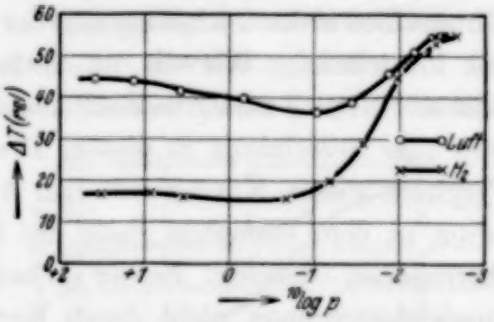


Fig. 6. Druckabhängigkeit der Temperaturdifferenz bei Radiometer nach Fig. 5.

Leitung durch das Gas bedingt andererseits auch einen Ausgleich der auftretenden Temperaturdifferenzen bis auf die beobachteten Beträge. So kommt es, daß im Wasserstoff nicht nur die Erwärmung (vgl. Fig. 2), sondern auch die in Frage stehende Temperaturdifferenz geringer ist als in Luft. Mit abnehmendem Druck nimmt die Temperaturdifferenz zunächst zu einem Minimum ab und strebt erst dann dem hohen Grenzwert zu, der durch das Fehlen des Temperaturausgleiches durch Gasleitung und die Differenz der Verluste im Knudsengebiet gegeben ist. *Die Minima kommen also offenbar dadurch zustande, daß infolge der Temperaturdifferenz die thermische Gleitströmung vom Rand zur Mitte entsteht, die die Mitte stärker als den Rand abkühlt* und die Temperaturdifferenz herabdrückt. Den entsprechenden Einfluß einer Gleitströmung auf die Erwärmung eines stark berußten Plättchens sahen wir in Fig. 3. Im Wasserstoff ist ein schwächer ausgeprägtes Minimum zu erwarten, weil der Einfluß der Gleitströmung auf den Temperaturausgleich an der Plättchenoberfläche bei dem hohen Wärmeleitvermögen dieses Gases weniger in Erscheinung tritt als in Luft.

---

[1]) Bezüglich anderer Radiometerformen vgl. M. Czerny u. G. Hettner, ZS. f. Phys. **30**, 258, 1924.

§ 3. Der Nachweis der thermischen Gleitströmung mit einem Strömungsmanometer. Der direkte Nachweis der Existenz einer Strömung bei den in § 3 beschriebenen Temperaturgefällen konnte mit der folgenden Anordnung erbracht werden: Nahe am Rand eines größeren rechteckigen Plättchens (Platin—Glimmer—Platin) wurde vor der bestrahlten Seite als Strömungsmanometer eine empfindliche Drehwaage aufgehängt (Fig. 7). Als Maß für die an der Oberfläche des Radiometerplättchens vorhandenen tangentialen Gasströmungen diente die Ablenkung eines leichten Flügelchens *M* ($2 \cdot 5\ mm^2$), die mit Spiegel und Skale gemessen wurde. Qualitative Vor-

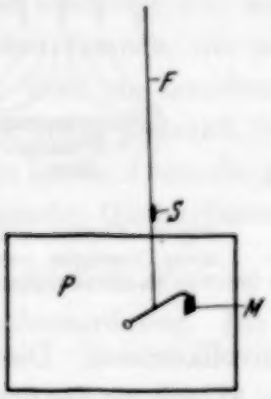


Fig. 7. Bestrahlte Radiometerplatte *P* mit Strömungsmanometer *M* (*F* Quarzfaden, *S* Ablesespiegel) zum Nachweis der thermischen Gleitung.

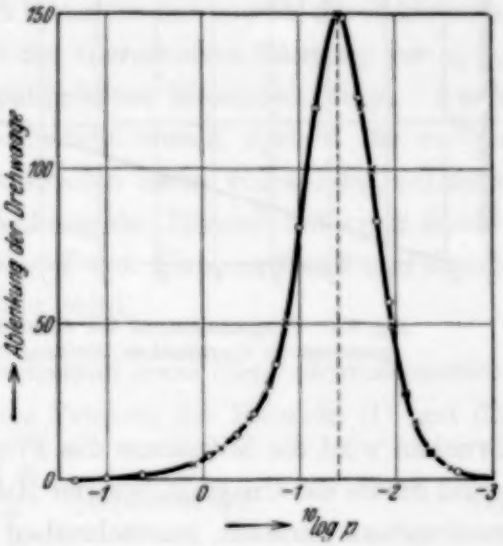


Fig. 8a. Thermische Gleitung als Funktion des Druckes, gemessen mit Strömungsmanometer.

versuche ergaben, daß das Flügelchen immer in der entgegengesetzten Richtung eines auf der großen Platte herrschenden Temperaturgefälles abgelenkt wurde, d. h. also in Richtung der vermuteten thermischen Gleitströmung[1]). Das Temperaturgefälle auf der Platte wurde durch entsprechende Bestrahlung hergestellt. Bei homogener Bestrahlung der Platte wurde das Manometerflügelchen gegen das Zentrum der Scheibe hin abgelenkt, in Übereinstimmung mit dem aus den Temperaturmessungen erschlossenen Strömungsverlauf. Die Größe der Ablenkung in Abhängigkeit vom Gasdruck stellt Fig. 8a dar. Man sieht aus der Abbildung, daß die Strömung erst in dem Druckbereich einsetzt, in dem normalerweise der Radiometereffekt auftritt. Mit abnehmendem Gasdruck wächst die Ablenkung des Flügelchens zunächst stark an, erreicht dann ein Maximum

[1]) Der Radiometereffekt des Strömungsmanometers war vernachlässigbar klein.

und nimmt wieder ab. Bei 10^{-3} mm Hg-Druck war die Ablenkung der Drehwaage noch gut zu beobachten. Wurde die Drehwaage auf der unbestrahlten Rückseite der großen Platte nahe dem Rande angebracht, so wurde das Flügelchen schwach gegen den Rand hin abgelenkt und bestätigte damit den in Fig. 9 skizzierten Strömungsverlauf. Es ist jedoch zu beachten, daß sich in der Druckabhängigkeit des Manometerausschlages zwei Effekte überlagern, die Druckabhängigkeit der Gleitströmung selbst und die der inneren Reibung. Infolge Abnahme der inneren Reibung bei niedrigen

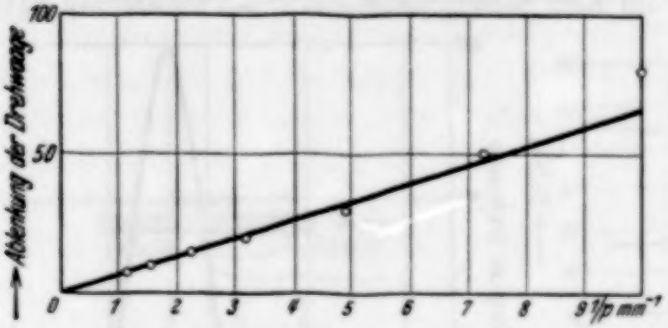


Fig. 8b. Proportionalität der durch Strömung gemessenen thermischen Gleitung mit $1/p$.

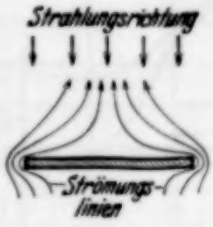


Fig. 9. Strömungslinien an einer homogen bestrahlten Radiometerplatte.

Drucken wird die Mitnahme des Flügelchens unvollkommen. Diesem Umstand dürfte die Unsymmetrie der Kurve, die die Ablenkung des Strömungsmanometers darstellt, zuzuschreiben sein.

Die Existenz der Hettnerschen thermischen Gleitströmung ist somit experimentell auf drei Arten nachgewiesen: durch die direkte Messung der Strömung zwischen zwei Platten von Czerny und Hettner, durch die direkte Messung der Strömung (einschließlich ihrer Druckabhängigkeit) auf beiden Seiten des homogen bestrahlten Einplattenradiometers und indirekt aus den beobachteten Anomalien des Wärmeaustausches im Zwischengebiet zwischen hohen Drucken und dem Knudsengebiet.

Wir glauben, daß hiermit auch die Aufklärung von Anomalien in der Erwärmung von rußgeschwärzten Bolometern gefunden ist, welche der eine von uns früher beobachtet hat[1]). Wird zum Zwecke einer absoluten Strahlungsmessung die durch Strahlung erreichte Temperaturerhöhung durch elektrische Heizung ersetzt (so daß also Strahlungsleistung gleich elektrischer Leistung gesetzt wird), so ergeben sich bei Verwendung eines rußgeschwärzten Bolometers (oder auch einer absoluten Thermosäule)

[1]) W. Gerlach, Ann. d. Phys. (4) **50**, 245, 1916.

im Gebiet von etwa 10 bis 0,01 mm zu kleine absolute Werte, während die absoluten Messungen im Hochvakuum und bei Atmosphärendruck genau übereinstimmen. Im Wasserstoff sind — ceteris paribus — die Abweichungen größer als in Luft, ihr Maximum liegt bei höheren Drucken.

Die sich jetzt ergebende Deutung beruht auf der thermischen Gleitung, welche in diesem Druckbereich einen erhöhten Wärmetransport von der bestrahlten Rußoberfläche — also eine geringere Erwärmung des Bolometers — bedingt; bei der elektrischen Heizung des Bolometers ist sowohl wegen der hohen Wärmeleitfähigkeit des Metalls als auch wegen der isolierenden Rußschicht der Temperaturausgleich besser, so daß sowohl die elektrische Energie kleiner ist, als auch der Effekt der thermischen Gleitung geringer, was beides eindeutig aus den früher publizierten Messungen folgt. Auch ein weiterer Versuch, der seinerzeit angestellt wurde, spricht für unsere Deutung: Wird ein berußter Bolometerstreifen nicht vollständig, sondern nur in der Mitte bestrahlt (durch Abdeckung der Ränder mit einer Spaltblende), so ist die Anomalie größer, weil ΔT von Mitte zu Rand und damit die thermische Gleitströmung vergrößert wird.

§ 4. Absolute Messung der Radiometerkraft eines Einplattenradiometers. *a) Versuchsanordnung.* Die quantitative Prüfung der Formeln (1) und (2)

$$K = 2\pi a \cdot p \cdot \lambda \cdot \frac{\Delta T}{T} \quad \text{(Einstein)}, \tag{1}$$

$$K = \frac{8}{3} p \cdot \lambda^2 \cdot \frac{\Delta T}{T} \quad \text{(Epstein)}, \tag{2}$$

verlangt außer der Kenntnis der auf das Gas bezüglichen Größen p, λ, T die Messung der Radiometerkraft K und der Temperaturdifferenz der beiden Radiometerseiten ΔT in absolutem Maß. An einfachen Metallfolien mit beiderseits aufgelöteten Thermoelementen läßt sich die letztere Messung nicht gut durchführen. Die Schwierigkeit wurde durch Konstruktion eines speziellen Radiometersystems umgangen. Dieses System besteht aus zwei Platinfolien, die zwecks elektrischer Isolation auf die beiden Seiten eines Glimmerplättchens aufgekittet sind. In der Flächenmitte der Folien sind die Thermoelemente angelötet, und die eine der Folien, die später bestrahlt wird, ist durch kalte Berußung leicht geschwärzt. Mit der elektrischen Isolation ist auch eine ausgezeichnete thermische Isolation gewonnen, die das System zur Prüfung der Theorie besonders geeignet macht. Denn der Temperaturausgleich wird jetzt weitgehend nur durch das Gas erfolgen, und die maßgebende Dicke des Systems erfährt eine mit Rücksicht auf die

Voraussetzungen der Theorie wünschenswerte Vergrößerung. Solche Systeme sind unseres Wissens bisher nicht untersucht worden.

Zur Messung der Temperaturdifferenz diente die früher beschriebene Anordnung.

Die Thermoelemente auf den beiden Seiten der in dieser Weise gebauten Radiometersysteme sind gegeneinandergeschaltet, man mißt unmittelbar die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Mittelpunkten von Vorder- und Rückseite. Bei Zulassung der Strahlung bildet sich zuerst eine größere Temperaturdifferenz aus, die nach einiger Zeit auf den kleineren stationären Wert abnimmt. Diese Art der Temperatureinstellung erklärt den großen ballistischen Erstausschlag der Radiometer, der bekanntermaßen bei Zulassung der Strahlung beobachtet wird. Alle Messungen sind nach Erreichen des stationären Zustandes gemacht.

Nach der Messung der Temperaturdifferenzen wurden die Thermoelementdrähte abgeschnitten; das Plättchen wurde zur Messung des Radiometereffektes an einer Drehwaage mit etwas Schellack angekittet und im Radiometergefäß, einem mit Fenster und den erforderlichen Ansätzen versehenen Rundkolben von 17 cm Durchmesser, untersucht. Lichtquelle und Linse zur Erzeugung des Parallelstrahlenbündels hatten dabei vom Radiometersystem genau denselben Abstand wie während der Temperaturmessung.

Man kann gegen die getrennte Messung der Temperaturdifferenzen und des Radiometereffektes eines Systems in verschieden weiten Gefäßen einwenden, daß sich auch bei derselben Bestrahlung beispielsweise im weiten Gefäß auf den Plättchen eine andere Temperaturverteilung einstellen wird als im engen, daß man also nicht aus der im einen Gefäß gemessenen Temperaturdifferenz auf den Radiometereffekt des gleichen Plättchens im anderen Gefäß schließen darf. Dieser Einwand scheint begründet, wenn die Vorstellung richtig ist, daß Gasströmungen den Radiometereffekt bedingen. Die Erfahrung lehrt indessen, daß es sich bei der Ausbildung des Radiometereffektes nur um die Strömungsverteilung in der nächsten Nähe des Plättchens handelt. Dies zeigen zunächst Beobachtungen von Westphal, nach denen der Radiometereffekt eines bestimmten Systems nicht wesentlich von der Weite des Gefäßes abhängt. Außerdem wurde hier bei der Ausführung der Temperaturmessungen kein Einfluß der Entfernung der Plättchen von der Gefäßwand gefunden, selbst wenn die Plättchen bis auf 8 mm Abstand der Wand genähert waren.

b) Ergebnisse. Relativmessungen von K und ΔT sind an verschiedenen Systemen ausgeführt worden und ergaben übereinstimmend, daß die auf gleiche Temperaturdifferenz reduzierten Radiometerkräfte näherungsweise den reziproken Werten des Druckes umgekehrt proportional sind. Sie stehen somit in Widerspruch mit der Einsteinschen Formel. Wir beschränken uns im folgenden auf die Wiedergabe der Messungsergebnisse für ein bestimmtes System, dessen radiometrische Eigenschaften in absolutem Maße ausgewertet wurden. Zu diesem Zwecke war die Direktionskraft des Quarzfadens bestimmt und das Differentialthermoelement in Celsiusgraden geeicht worden.

Das kreisförmig gestanzte Plättchen des Radiometers Nr. 7 war aus Platinfolien und einem Glimmerplättchen zusammengekittet (Glimmerdicke 0,035 mm, Platinfolien 0,0058 mm). Der mittlere Durchmesser

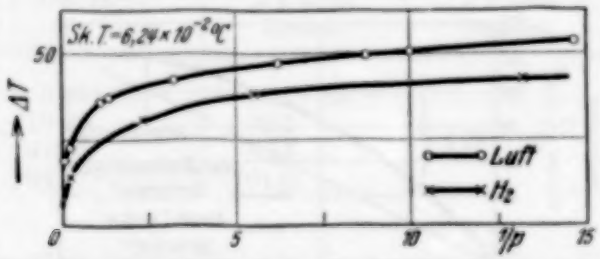


Fig. 10. Temperaturdifferenz zwischen Vorder- und Rückseite des Glimmerradiometers.

(mittels eines Zeisskomparators gemessen) betrug $2r = 9{,}02 \pm 0{,}01$ mm. Der mittlere Hebelarm des Radiometers ergab sich aus der Messung der Abstände der beiden Ränder von der Drehachse zu 17,72 mm.

Die Direktionskraft des Quarzfadens (wie üblich aus der Schwingungsdauer des Systems mit und ohne Zusatzträgheitsmoment bestimmt) war

$$56{,}2 \cdot 10^{-4}\ \text{dyn} \cdot \text{cm}\ (\pm 2\,\%).$$

Die Eichung der verwendeten Kupfer-Konstantan-Elemente erfolgte durch Kompensationsmessung der Thermospannung von drei Thermoelementen, die aus dem gleichen Drahtmaterial hergestellt waren. Sie lieferte $37{,}1 \cdot 10^{-6}$ Volt $\cdot$ Grad^{-1} ($\pm 0{,}3\,\%$). Das Paschengalvanometer war bei diesen Messungen auf $8{,}41 \cdot 10^{-9}$ Volt pro Skalenteil astasiert, die Ausschläge waren bis zu $\pm$ 150 Skalenteilen streng proportional.

Die Temperaturdifferenz ΔT für Luft und Wasserstoff als Funktion von $1/p$ zeigt Fig. 10.

Fig. 11 und 12 geben — wieder als Funktion von $1/p$ — die mit Hilfe von Fig. 10 auf konstante Temperaturdifferenz reduzierten Radiometerausschläge für Messungen in Luft und Wasserstoff.

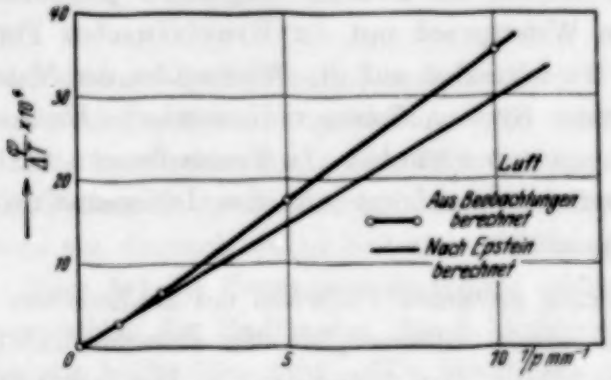


Fig. 11. Auf konstante Temperaturdifferenz reduzierte Radiometerkraft als Funktion von $1/p$ in Luft.

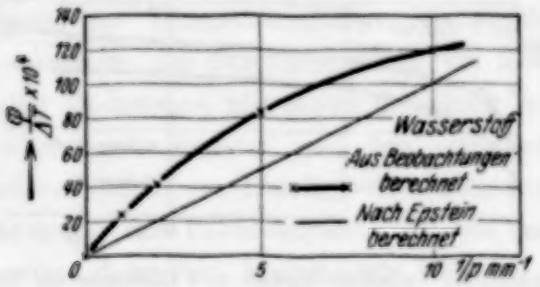


Fig. 12. Auf konstante Temperaturdifferenz reduzierte Radiometerkraft als Funktion von $1/p$ in Wasserstoff.

Die absolute Auswertung der Versuche enthält Tabelle 1.

Aus der in den Fig. 11 und 12 dargestellten Druckabhängigkeit der reduzierten Radiometerkraft und insbesondere auch aus der Tabelle 1 dürfte zweifelsfrei hervorgehen, *daß die Einsteinsche Formel den Beobachtungsergebnissen nicht entspricht*[1]). Wesentlich günstiger steht es um die Epsteinsche Formel: die Abweichungen zwischen Berechnung und Beobachtung übersteigen bei Luft kaum die Fehlergrenzen. Es entgeht uns jedoch nicht, daß die Abweichungen einen systematischen Gang aufweisen. Im mittleren Teil des untersuchten Druckgebietes überschreiten die Beobachtungen die berechneten Werte, bei Drucken unter $^1/_{10}$ mm kehrt sich das Vorzeichen der Differenz um, und nur bei Drucken über $^1/_2$ mm schmiegt sich die experimentelle Kurve der beobachteten Werte der theoretisch berechneten Geraden an. Bei Wasserstoff sind die Ab-

[1]) Das entgegengesetzte Ergebnis von H. E. Marsh, Journ. Opt. Soc. Amer. **12**, 135, 1926, konnte also nicht bestätigt werden.

Tabelle 1.

Absolutwerte der radiometrischen Kraft pro 1° Temperaturdifferenz.

System: Durchmesser 0,902 cm; Dicke 0,00466 cm.
Gas: Luft; $\lambda_0 = 0{,}608 \cdot 10^{-5}$ cm (760 mm, 0° C).

Gasdruck mm Hg	λ cm (20° C)	$\frac{K}{\Delta T}\frac{\text{dyn}}{\text{Grad}}$ Epstein	$\frac{K}{\Delta T}\frac{\text{dyn}}{\text{Grad}}$ Einstein	$\frac{K}{\Delta T}\frac{\text{dyn}}{\text{Grad}}$ beobachtet
1,0	$4{,}95 \cdot 10^{-3}$	$2{,}96 \cdot 10^{-4}$	$639 \cdot 10^{-4}$	$2{,}95 \cdot 10^{-4}$
0,5	9,90	5,92		6,42
0,2	24,75	14,8		17,5
0,1	49,50	29,6		35,3
0,02	247,50	148,0		65,3

Gas: Wasserstoff; $\lambda_0 = 1{,}123 \cdot 10^{-5}$ cm (760 mm, 0° C).

Gasdruck mm Hg	λ cm (20° C)	$\frac{K}{\Delta T}\frac{\text{dyn}}{\text{Grad}}$ Epstein	$\frac{K}{\Delta T}\frac{\text{dyn}}{\text{Grad}}$ Einstein	$\frac{K}{\Delta T}\frac{\text{dyn}}{\text{Grad}}$ beobachtet
1,0	$9{,}43 \cdot 10^{-3}$	$10{,}1 \cdot 10^{-4}$	$1190 \cdot 10^{-4}$	$24{,}2 \cdot 10^{-4}$
0,5	18,86	20,2		42,0
0,2	47,15	50,4		84,0
0,1	94,3	101,0		120,0

weichungen wesentlich größer und von einer quantitativen Übereinstimmung mit den Beobachtungen kann auch bei einem Druck von 3 mm nicht die Rede sein; es bleibt bei dem Unterschied von einem Faktor von der ungefähren Größe 2,4, der auch schon aus den Daten der Tabelle für 1 mm Druck hervorgeht. Dieses Verhalten legt den Verdacht nahe, daß die Theorie von Epstein nicht ohne weiteres auf unsere Versuche bedingungslos angewendet werden darf. Es wurde bereits erwähnt, daß die Voraussetzungen der Theorie insofern nicht erfüllt sind, als die freie Weglänge nicht klein ist im Vergleich zur Dicke der Plättchen. Wir würden jedoch erwartet haben, daß bei diesem Mangel die berechneten Werte zu groß und nicht zu klein sein würden, wie es tatsächlich der Fall ist. Es scheint uns vielmehr, daß die Theorie unvollständig ist, weil sie nur den Radiometereffekt infolge Temperaturdifferenzen auf den beiden Flächen der Radiometersysteme in Betracht zieht. Tatsächlich gibt es jedoch auch einen Radiometereffekt, auf den insbesondere Knudsen hingewiesen hat, der in verschiedenen Werten des Akkommodationskoeffizienten der Gasmoleküle an den beiden Seiten des Radiometersystems seine Ursache hat. Auch dieser Effekt ist druckabhängig und verschwindet bei hohen Gasdrucken. Für Wasserstoff ist dieser Effekt wesentlich größer als für Luft, so daß qualitativ die Er-

klärung für die in Frage stehenden Abweichungen von der Epsteinschen Formel richtig sein dürfte. Zu ihrer quantitativen Prüfung bedürften die uns vorliegenden Beobachtungen der Ergänzung durch weitere Versuche.

Zusammenfassung.

1. Durch thermische Messungen und mit einem Strömungsmanometer wird die thermische Gleitströmung an beiden Oberflächen eines gewöhnlichen Einplattenradiometers in Luft und Wasserstoff nachgewiesen.

2. Absolute Messungen der Radiometerkraft unter Korrektion der Druckabhängigkeit der Temperaturdifferenz zwischen Vorder- und Rückseite führen in Luft zu Werten, welche mit der Theorie von Epstein in guter Übereinstimmung stehen. In Wasserstoff ist die beobachtete Kraft größer, als aus der Theorie folgt. Es werden einige Gründe für diese Abweichung angeführt.

Die im vorstehenden beschriebenen Messungen wurden unter unserer Leitung von Herrn Otto Lexon im Jahre 1929 im Physikalischen Institut der Universität Tübingen mit sehr großer Sorgfalt ausgeführt. Es standen ihm hierzu die von dem einen von uns ausgearbeiteten Apparaturen zur Verfügung.

München, Physikalisches Institut der Universität, Juli 1932.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

Die Durchschlagsspannung von Stickstoff im behinderten Entladungsgebiet bei Spannungen bis 70 kV.

Von **Hans Fricke** in Dresden.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juli 1932.)

1. Es wurde der Zusammenhang zwischen Durchschlagsspannung und Gasdruck zwischen planparallelen Elektroden im behinderten Entladungsgebiet, d. h. in dem Gebiet untersucht, in welchem bei konstantem Druck mit abnehmendem Elektrodenabstand oder bei konstantem Elektrodenabstand mit abnehmendem Gasdruck die Durchschlagsspannung schroff ansteigt. Die Untersuchung wurde bis zu möglichst hohen Spannungen durchgeführt. 2. Da in diesem Gebiet jeder mögliche direkte oder indirekte Umweg die Entladung erleichtert und unmittelbares Umhüllen der Elektroden mit Isoliermaterialien wegen der dann auftretenden Gleitfunken nicht möglich ist, bot es große Schwierigkeiten, Elektroden und Gefäß so anzuordnen, daß die Entladung gezwungen war, zwischen den planparallelen Teilen der Elektroden überzugehen. 3. Es werden die verschiedenen Ausführungsformen des Entladungsgefäßes beschrieben, die zur Erreichung des angegebenen Zieles ausprobiert wurden, und angegeben, aus welchen Gründen die mit ihnen erhaltenen Durchschlagswerte nicht als echte Werte anzusehen sind. 4. Zwei mit zwei endgültigen einwandfreien Gefäßen mit verschiedenen Elektrodenabständen durchgeführte Meßreihen, die als einwandfrei angesehen werden, sind in Fig. 4 mitgeteilt. Danach gelang es, bis zu Spannungen von 70 kV_{max} bei 0,02 mm Druck und 1,37 cm Elektrodenabstand vorzudringen. Doch beginnen sich bei den höchsten Spannungen bereits Störungen bemerkbar zu machen. Bei gleichem Druck hat das Gefäß mit dem kleineren Elektrodenabstand die höhere Durchschlagsspannung, wie es der steigende Ast der Durchschlagskurve verlangt. 5. Das Gebiet zwischen den höchsten in dieser Arbeit gemessenen Durchschlagsspannungen und den sehr viel höheren Spannungen, die ein mit den modernen Mitteln der Hochvakuumtechnik auf höchstes Vakuum gebrachtes Gefäß aushielt, scheint sehr schwer zugänglich zu sein.

Die Durchschlagsspannung eines Gases steigt bei abnehmendem $p \cdot d$ (p Druck, d Elektrodenabstand) nach Durchlaufen eines Mindestwertes, der für jedes Gas verschieden ist, schroff an. Der steigende Ast der pd-Kurve ist nach den bisher vorliegenden Untersuchungen bei Drucken bis herab zu 0,005 mm Hg nur bis zu Spannungen von 2000 bis 3000 Volt untersucht worden[1]).

---

[1]) W. O. Schumann, Elektrische Durchbruchfeldstärke von Gasen; R. Seeliger, Gasentladungen.

Im Hochvakuum ist die Begrenzung der Durchschlagsfestigkeit durch den Elektronenaustritt aus kalten Metallen bei hohen Feldstärken von 1000 bis 10000 kV/cm festgestellt; daß dabei, um die störenden Nebeneffekte beim Anlegen von Hochspannung möglichst auszuschalten, mit geringen Schlagweiten bis 10^{-4} cm gearbeitet worden ist, so daß auch bei geringen Spannungen von 3000 Volt und weniger noch intensive Felder erhalten wurden, sei ausdrücklich erwähnt. Orientierende Versuche bei Spannungen von 100 kV und mehr sind von Hayden[1]) und Tomaschewsky[2]) unternommen worden.

Es erschien deshalb wünschenswert, gerade die Abhängigkeit der Durchschlagsfestigkeit eines verdünnten Gases von p und d im behinderten Entladungsgebiet bis zu möglichst hohen Spannungen zu erforschen.

Es wurde deshalb die Durchschlagfestigkeit von Stickstoff zwischen planparallelen Elektroden bei Drucken von 0,1 bis 0,01 mm Hg und Elektrodenabständen von 0,5 bis 1,5 cm untersucht.

Versuchsanordnung. Das Entladungsrohr war an eine Hochvakuumanlage angeschmolzen. Ein gründliches Evakuieren wurde dadurch erreicht, daß das Entladungsrohr in einem mit Gas beheizten Ofen mit den Innenabmessungen $50 \times 50 \times 150$ cm^3 langsam auf 400° C erhitzt wurde, wobei das von den Glaswänden okkludierte und auf ihnen adsorbierte Gas herausgetrieben wurde und von der Hochvakuumpumpe fortgeschafft werden konnte. Die Heizdauer betrug zweimal 8 Stunden. Zur restlosen Entfernung der Gasschichten an den Glaswänden wurde die Entladung bei hohen Spannungen benutzt, die die Gasschichten zerstört und für den Abtransport durch die Pumpe frei macht.

Der benötigte Stickstoff wurde in einem Ballon durch Erhitzen von Natriumacid erzeugt und durch ein Prytzventil in das Rohr eingelassen. Die Elektroden wurden mit einer Hochfrequenz-Glühsenderanlage hoher Leistung entgast. Als Spannungsquelle diente ein Einphasentransformator für 100 kV, dessen Spannung primärseitig durch einen Schubtransformator kontinuierlich geändert werden konnte. Durch Ventile wurden beide Halbwellen gleichgerichtet. Zwei Kondensatoren von je 10000 cm Kapazität glätteten die Gleichspannung. Verwandt wurde die Verdopplungsschaltung unsymmetrisch gegen Erde.

---

[1]) J. L. R. Hayden, Amer. Journ. Electr. Eng. **41**, 854, 1922.

[2]) N. W. Tomaschewsky, Die isolierende Festigkeit des Hochvakuums. Arch. f. Elektrotechn. **21**, 244, 1929.

Für Spannungen bis 4 kV wurde ein Quecksilberdampfgleichrichter benutzt. Die Spannung konnte durch einen variablen Wasserwiderstand reguliert werden und wurde mit einem Drehspulinstrument gemessen. Der Strom wurde hochspannungsseitig durch ein Galvanometer gemessen, das Ströme bis herunter zu $2{,}65 \cdot 10^{-7}$ Amp. anzeigte.

Gesichtspunkte für die Konstruktion des Durchschlagsgefäßes. In dem behinderten Entladungsgebiet schlägt die Entladung jeden möglichen direkten und indirekten Weg ein, und es ist mit großer Schwierigkeit verbunden, Elektroden und Gefäß so auszubilden, daß die Entladung gezwungen ist, zwischen den planparallelen Teilen der Elektroden überzugehen.

Bei niedrigen Spannungen ist ein unmittelbares Umhüllen der Elektroden mit Isoliermaterialien möglich. Bei hohen Spannungen ist diese Art der Abdeckung infolge der auftretenden Gleitfunken nicht möglich. Außerdem stößt diese Art der Abdeckung beim Entgasen der Elektroden infolge der notwendigen starken Erhitzung derselben auf Schwierigkeiten.

Macht man den Abstand der Elektrodenränder von der Wand des Entladungsrohres kleiner als den Abstand der beiden Elektroden, so ist die Möglichkeit der Stoßionisation zwischen den Elektroden am günstigsten. Eine rückseitige Abdeckung der Elektroden ist außerdem nötig, doch stören die vor dem Durchschlag durch die Townsendentladung erzeugte Wandladung und der Druckeffekt.

Bildet man das Entladungsgefäß so aus, daß die Wandung sehr weit von den Elektroden entfernt ist, wodurch die störende Wandladung beseitigt ist, dann müssen die Elektroden am Rande und auf der Rückseite abgeschirmt werden, wobei die Art der Abschirmung den Weg der Entladung bestimmt.

Ferner müssen die Zuleitungen zu den Elektroden gut abgeschirmt sein, damit von diesen Teilen keine Entladung ausgeht. Für die in Frage kommenden hohen Spannungen macht man das Entladungsrohr möglichst groß, um bei etwaigen Gasausbrüchen die Konstanz des Druckes zu gewährleisten.

Versuche. Vor den endgültigen wurden orientierende Versuche angestellt, wobei die Schwierigkeiten zutage traten, die bei der Ausbildung der Elektroden und des Gefäßes zu überwinden waren, um tatsächlich eine Entladung zwischen den planparallelen Teilen der Elektroden zu erhalten.

Konstruktion A (Fig. 1). Der Abstand der Wand des Entladungsrohres vom Elektrodenrand wurde kleiner als der Elektrodenabstand ge-

wählt. Die Nickelblechelektroden von 1,5 mm Stärke waren auf Hochglanz poliert; Durchmesser $d = 45$ mm. Über jeder Elektrode saß ein durch einen Glasring isolierter Schutzring aus Nickel, der verhindern sollte, daß die Entladung von der Rückseite der Elektrode ausging. Die Schutzringelektrode lud sich beim Anlegen von Spannung auf ein bestimmtes, dem Abstande von der Elektrode entsprechendes Potential auf. Die Feder bewirkte durch das Anpressen des inneren Glasrohres an die Elektrode eine volle

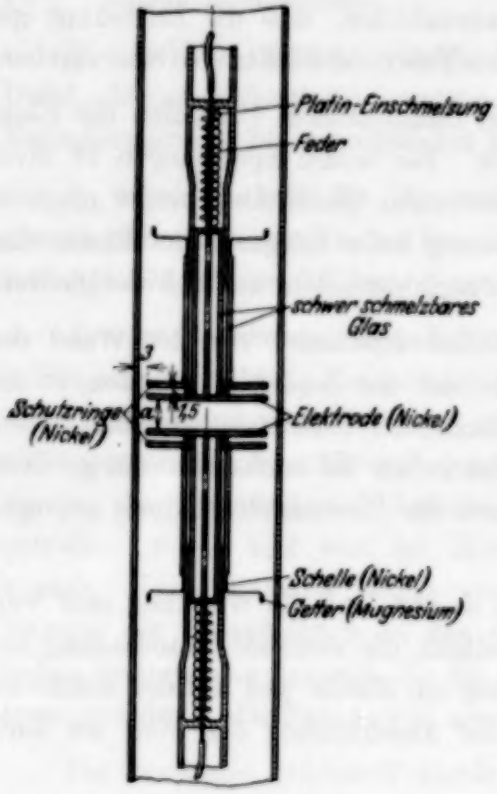


Fig. 1.
Länge des Rohres $L = 800$ mm.

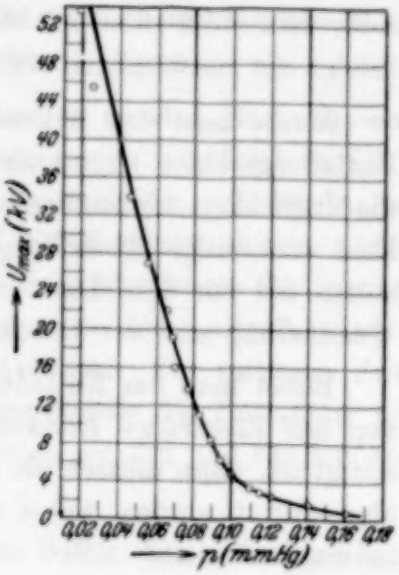


Fig. 2.

Abdeckung der Zuleitung. Das äußere Glasrohr diente zur Abdeckung des Innenrandes der Schutzringelektrode und wurde durch eine Schelle gehalten. Bei tiefen Drucken sollte die Getterwirkung der durch Verdampfen des Magnesiums an den gegenüberliegenden Glaswänden niedergeschlagenen dünnen Magnesiumschicht dazu benutzt werden, um ein möglichst hohes Vakuum zu erreichen.

Bei der Aufnahme des Durchschlages als Funktion des Gasdruckes wurde der Beginn desselben teils durch die sichtbare Entladung, teils durch

den Strom festgestellt, der im Galvanometer floß. Der Elektrodenabstand wurde mit dem Kathetometer zu $a = 1{,}20$ cm gemessen.

Fig. 2 gibt die Abhängigkeit der Durchschlagsspannung vom Gasdruck wieder. Die Durchschlagskurve hat bei Verminderung des Gasdruckes den geforderten schroffen Anstieg. Von 20 kV an, Druck kleiner als 0,070 mm Hg, trat alle 10 Sekunden eine sichtbare Entladung von der oberen Schelle nach dem oberen Schutzring auf, außerdem eine Entladung zwischen oberer Elektrode und oberem Schutzring. Der Strom war $J > 5 \cdot 10^{-7}$ Amp.

Durch die Townsend-Entladung wird das Glas an der Schelle aufgeladen, und die Ladung teilt sich der oberen Schelle mit. Der obere Schutzring ist bei den hohen Spannungen von 20 kV und mehr nicht genügend gegen die Elektrode isoliert, sodaß er sich auf dieselbe Spannung auflädt. Der Abstand obere Schelle — Schutzring beträgt 5,5 cm, ist also viel größer als der Elektrodenabstand. Hat die Spannung eine gewisse Höhe erreicht, so tritt zwischen oberer Schelle und Schutzring eine Entladung ein. Nach dem Ausgleich der Potentiale erlischt die Entladung und das Spiel beginnt von neuem. Je kleiner der Druck ist und je höhere Spannungen zum eigentlichen Durchschlag zwischen den Elektroden nötig sind, desto mehr bekommt die indirekte Entladung die Oberhand.

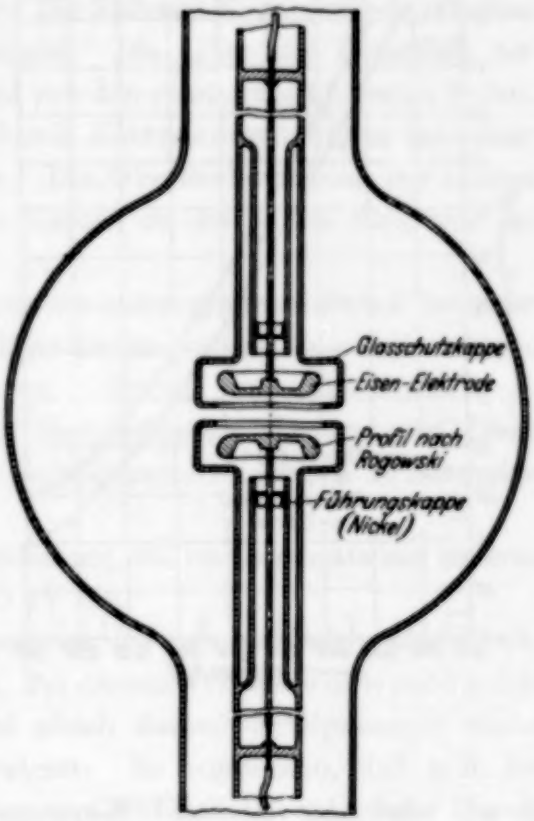


Fig. 3.

Von $p = 0{,}040$ mm Hg war eine Durchschlagsaufnahme vollkommen unmöglich, da nur indirekte Entladungen eintraten.

Es war von Interesse, festzustellen, ob bei noch tieferen Drucken von 0,001 mm Hg und weniger die Verhältnisse wieder der Beobachtung zugänglich wurden. Aus diesem Grunde wurde die Spannung gesteigert und gleichzeitig gepumpt. Bei hohen Spannungen von 60 kV an traten infolge

von Gasausbrüchen Leuchterscheinungen an den Glaswänden auf, die nach sehr langer Pumpzeit allmählich verschwanden. Bis zu Spannungen von 78 kV konnte eine Entladung zwischen den Elektroden nicht festgestellt werden. Bei 80 kV trat an der in Fig. 1 durch einen Stern bezeichneten Stelle ein Durchschlag der Gefäßwand ein.

Die mit der Konstruktion A erhaltenen Durchschlagswerte konnten nicht als einwandfrei angesehen werden. Sie wurde deshalb verlassen.

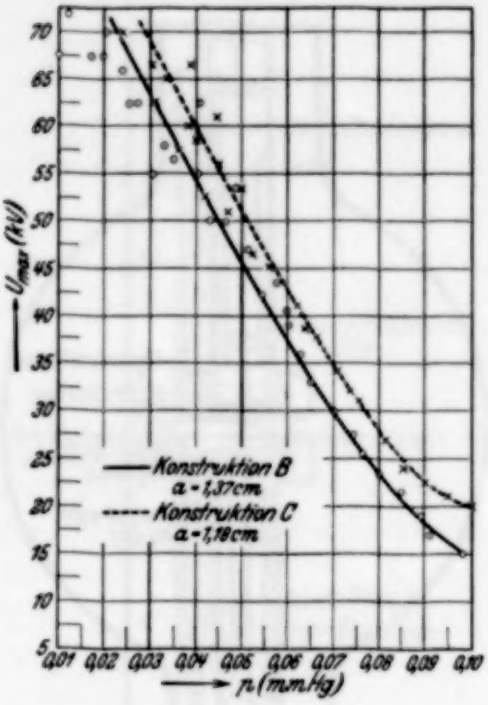


Fig. 4.

Nach Versuchen an einigen Entladungsgefäßen, die nur als Zwischenlösungen dienten, ergab sich folgende Ausbildung des Entladungsgefäßes.

Konstruktion B (Fig. 3). Es wurde versucht, durch entsprechend ausgebildete Glasschutzkappen die Entladung zwischen die Elektroden zu verlegen. Die Glasschutzkappen wurden nach Fig. 3 so angeschmolzen, daß die Zuleitung von einem doppelten Glasmantel umgeben war. Dies hatte den Zweck, das Potential des äußeren Rohres möglichst herabzudrücken, ferner einen Durchschlag, der seinen Ursprung an der Zuleitung hatte, zu unterbinden. Die Glasschutzkappe umhüllte die Elektrode derart, daß der Abstand Kappenwand—Elektrode an keiner Stelle größer war als der Elektrodenabstand.

Als Elektrodenmaterial wurde Eisen genommen. Die Elektroden waren am Rande nach dem von Rogowsky[1]) angegebenen Profil abgedreht und ebenso auf der Rückseite gut abgerundet; Durchmesser $d = 35$ mm. Der Elektrodenabstand wurde etwa dreimal so groß gewählt als der Abstand der Glasschutzkappen voneinander, um den gewünschten Entladungsweg zu erhalten. Ferner wurden die Wände des Entladungsrohres weit genug von den Elektroden entfernt und dadurch der Einfluß der Wandladung beseitigt. Das Rohr war deshalb an dieser Stelle kugelförmig erweitert.

---

[1]) W. Rogowsky, Arch. f. Elektrotechn. **12**, 1, 1923; **16**, 73, 1926.

Der Elektrodenabstand war 1,37 cm. Die Abhängigkeit der Durchschlagsspannung vom Druck zeigt Fig. 4. Sie ergibt den steilen Anstieg bei Druckverminderung. Die Entladung erfolgte tatsächlich auch bei höheren Spannungen zwischen den Elektroden. Von 45 kV an traten außerdem Nebenentladungen auf, die die eigentliche Entladung störend beeinflußten.

Beim Anlegen von hoher Spannung ergibt sich folgende Ladungsverteilung. Die innere obere Glaswand der Kappe lädt sich negativ auf, die innere untere Kappenwand positiv. Die äußeren Kappenwände erhalten entsprechend entgegengesetztes Potential. Die Höhe des Potentials der Wände richtet sich nach ihrem Abstand von den spannungsführenden Teilen. Außerdem sind die inneren Wände durch Kathodenzerstäubung mit einer molekularen Metallschicht überzogen. Die Oberflächenladung der oberen Kappe ist größer als die der unteren Kappe, da die untere Elektrode geerdet war.

Ist die Aufladung beendet, so tritt für einen gewissen Druck bei einer entsprechenden Spannung ein stoßartiger Ladungsausgleich von der oberen inneren Kappenwand nach der unteren Elektrode auf. Die Entladungsspannung lag um so höher, je schneller die Spannungssteigerung war. Diese stoßartigen Entladungen wurden in Zeiträumen von 10 bis 20 Sekunden beobachtet.

Die andere beobachtete Nebenentladung, die im Gegensatz zur ersteren kontinuierlich war, trat bei etwa 50 kV ein.

Die Erhöhung der Durchschlagsspannung bei aufeinanderfolgenden Durchschlägen trotz gleichbleibenden Druckes. Bei diesem Versuch wurde nach jedem Durchschlag sofort abgeschaltet und gleich darauf die Spannung wieder bis zum nächsten Durchschlag gesteigert. Es ergab sich, daß z. B. bei $p = 0{,}1375$ mm Hg die Zündspannung von 900 Volt mit steigender Durchschlagszahl erst steil anstieg, um dann langsam einem Endwert von 2700 Volt zuzustreben. Die Brennspannung stieg von 700 auf 2400 Volt. Diese Erscheinung kann man folgendermaßen erklären: Einem bestimmten Druck im Entladungsrohr entspricht ein dementsprechender Gasgehalt der Elektroden. Durch die Oberflächenionisierung wird der Gasgehalt der obersten Metallschicht vermindert. In der kurzen Zeit zwischen zwei Durchschlägen ist der dem wahren Druck entsprechende Gasgehalt der obersten Elektrodenschicht noch nicht wieder erreicht. Die Durchschlagsspannung muß demnach höher liegen als vorher. Außerdem wird durch den ersten Durchschlag die Stickstoffhaut der Elektroden zerstört, so daß der folgende Durchschlag erst bei einer höheren Spannung stattfindet.

Die Konstruktion B führte für Spannungen bis 70 kV zum Ziel, die mit ihr erhaltenen Durchschlagswerte können als richtig angesehen werden. Es schien erwünscht, die Ergebnisse durch ein zweites abgeändertes Gefäß zu kontrollieren.

Es wurde versucht, ob schon die Abschirmung einer Elektrode genügt, die Entladung zwischen die Elektroden zu verlegen. Zu diesem Zwecke wurde die obere Glasschutzkappe entfernt, während die untere Kappe hoch-

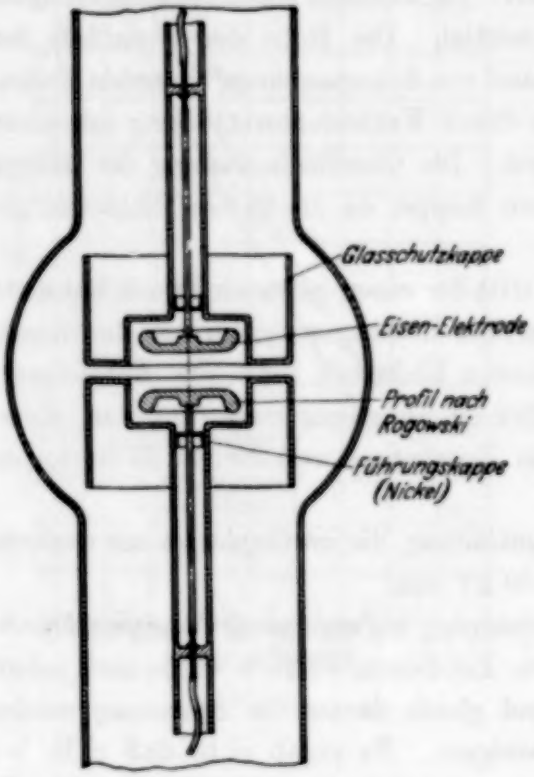


Fig. 5.

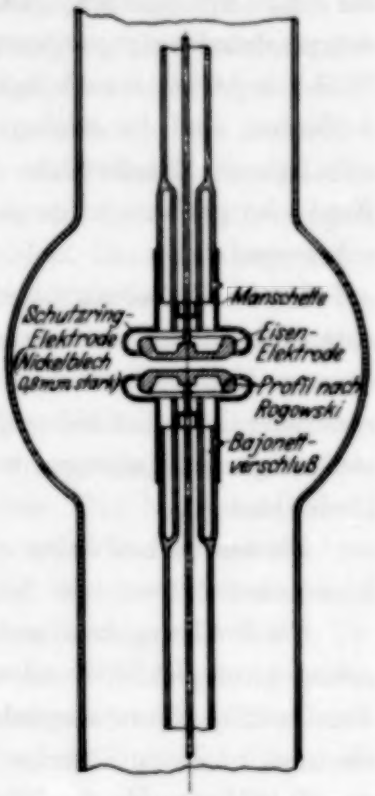


Fig. 6.

gezogen wurde. Jedoch entsprach das Ergebnis nicht den Erwartungen, da die Entladung weder bei niedrigen Spannungen noch bei tieferen Drucken und hohen Spannungen zwischen den Elektroden einsetzte. Ob dabei nur die Kathode oder nur die Anode abgeschirmt wurde, war gleich.

Konstruktion C (Fig. 5). Die Unstetigkeitsstellen an den Kappenrändern bei der Konstruktion B wurden bei der Konstruktion C genügend weit vom eigentlichen Entladungsraum entfernt, um ihren Einfluß auf den Gang der Entladung auszuschließen. Der Glasschutzkappenabstand war wieder etwa ein Drittel des Elektrodenabstandes. Außerdem wurde der

Abstand Elektrodenrand—Kappeninnenwand auf etwa 5 mm vergrößert, im Gegensatz zu Konstruktion B (etwa 4 mm), um die Oberflächenladung der Glasschutzkappen zu verkleinern.

Der Elektrodenabstand war 1,18 cm. Die Durchschlagskurve in Fig. 4 hat den steilen Anstieg bei Druckverminderung. Die Entladung erfolgte tatsächlich auch bei höheren Spannungen zwischen den Elektroden. Von 50 kV an traten störende Nebenerscheinungen wie bei Konstruktion B auf.

Der stoßartige Ladungsausgleich zwischen oberer Kappenwand und unterer Elektrode trat bei dieser Konstruktion in Abständen von 20 bis 30 Sekunden ein.

Bei dieser Konstruktion wurde der Elektrodenabstand auf 5 mm verringert, so daß er ungefähr gleich dem Abstand der beiden Glasschutzkappen voneinander war. Es konnten keine Durchschlagswerte in Abhängigkeit vom Gasdruck aufgenommen werden, da nur Nebenentladungen auftraten. Die Bedingungen für eine Entladung zwischen den Elektroden lautet daher: Der Abstand der beiden Glasschutzkappen voneinander muß stets kleiner als der Elektrodenabstand sein.

Der Vollständigkeit halber ist noch eine letzte Konstruktion beschrieben, die den Zweck hatte, festzustellen, wie weit eine Abschirmung durch Metallschutzkappen möglich ist.

Konstruktion D (Fig. 6). Die Elektroden bestanden aus Eisen und waren am Rande in bekannter Weise abgerundet. Die Schutzringelektroden waren aus Nickelblech, ebenfalls abgerundet, und wurden auf dem Glasrohr durch Bajonettverschluß gehalten. Beide Elektroden waren auf Hochglanz poliert. Außerdem war der Abstand der Elektroden kleiner als der der Schutzringelektroden. Dabei wurde angenommen, daß das Potential der Schutzringe bei dem in Fig. 6 ersichtlichen Abstande von den spannungsführenden Teilen soweit erniedrigt wird, daß die Entladebedingung trotz des größeren Abstandes der Ringe nicht erfüllt ist. Der Elektrodenabstand war 0,55 cm.

Eine Aufnahme von Durchschlagswerten in Abhängigkeit vom Gasdruck war bis herab zu Spannungen von 2 kV nicht möglich, da die Entladung nicht den geforderten Verlauf nahm.

Wurde der Abstand der Schutzringelektroden voneinander kleiner als der Elektrodenabstand gemacht, so erfolgte die Entladung bis zu Spannungen von 10 kV zwischen den Elektroden. Bei höheren Spannungen erfolgte eine Entladung von der oberen Manschette teils nach der Anode,

teils nach dem unteren Schutzring. Bei 110 kV wurde das Entladungsrohr am unteren Ende durchgeschlagen.

Die Erscheinungen lassen sich folgendermaßen erklären:

Ist der Elektrodenabstand größer als der Abstand der Schutzringelektroden, so ist im planparallelen Teile der Elektroden die Entladebedingung am günstigsten. Andererseits treffen die aus den Rändern tretenden Ladungsträger auf die Schutzringelektroden, laden diese auf, kommen aber für den Eintritt der Entladung nicht in Betracht. Die Oberflächenladung kann in Anbetracht der geringen Spannung nicht so groß werden, daß ein stoßweiser Ausgleich möglich ist. Diese Instabilität tritt erst bei Spannungen von 10 kV an auf.

Bei den hohen Spannungen laden sich die Schutzringelektroden auf einen gewissen Bruchteil der angelegten Spannung auf. Infolge der großen Kapazität der Schutzringelektroden wird die Oberflächenladung so groß, daß an dem scharfen Rande der oberen Manschette die Entladung einsetzt. Außerdem trifft der von der oberen Manschette austretende Kathodenstrahl auf die untere Wand des Entladungsrohres und lädt die Innenwand negativ auf. Bei einer Spannung von 110 kV kann die negative Ladung der Auftreffstelle nicht schnell genug auf die angrenzenden Wandteile sich verteilen. An der Auftreffstelle liegt fast die ganze Spannung und das Glas von 1,5 mm Stärke wird an dieser Stelle durchgeschlagen.

Ergebnis.

Eine Aufnahme von Durchschlägen als Funktion des Druckes ist im behinderten Gebiet nur bei entsprechender Abschirmung der Elektroden möglich. Für die Ausbildung der Abschirmungen sind folgende Gesichtspunkte maßgebend:

1. Die Zuleitungen der Elektroden müssen sorgfältig abgeschirmt sein.

2. Ein unmittelbares Umhüllen der Elektroden mit Isoliermaterialien ist bei den hohen Spannungen infolge der auftretenden Gleitfunken nicht möglich.

3. Die Glasschutzkappen (Konstruktion B und C) müssen die Rückseite und Ränder der Elektroden vollkommen umhüllen.

4. Der Abstand der beiden Glasschutzkappen voneinander muß stets kleiner als der Elektrodenabstand sein.

5. Der Abstand der Kappenwand von der Elektrode darf an keiner Stelle größer sein als der Abstand der beiden Elektroden.

6. Werden die Schutzkappen aus Metall hergestellt, so müssen, um auch bei höheren Spannungen als 10 kV die Entladung zwischen die Elektroden zu zwingen, dieselben noch von Glasschutzkappen umgeben sein.

7. Die Wände des Entladungsrohres müssen vom eigentlichen Entladungsraum weit genug entfernt sein, um den Einfluß der Wandladung zu beseitigen.

Für die Durchschlagsaufnahme sind folgende Gesichtspunkte maßgebend:

1. Die Spannungssteigerung pro Sekunde bis zum Durchschlag muß für alle Versuchswerte gleichmäßig und klein sein, um den Einfluß des Zündverzuges zu beseitigen.

2. Zwischen zwei Durchschlägen muß genügend Zeit liegen, damit sich die normalen Druckverhältnisse im Rohr und Entladungsverhältnisse an den Elektroden und Glaswänden wieder einstellen können.

Die beiden Gefäßkonstruktionen B und C dürfen als einwandfrei angesehen werden, da die Entladung durch die Ausbildung der Abschirmungen tatsächlich zwischen den Elektroden eintritt. Die mit den beiden Rohren für zwei Elektrodenabstände $a = 1{,}37$ und $a = 1{,}18$ cm gemessenen Durchschlagskurven (Fig. 4) ergeben den geforderten schroffen Anstieg der Durchschlagsspannung mit abnehmendem Gasdruck. Bei gleichem Druck hat das Gefäß mit dem kleineren Elektrodenabstand die höhere Durchschlagsspannung, wie es der steigende Ast der Durchschlagskurve verlangt.

Wieweit das Paschensche Gesetz gültig ist, ist an Hand der beiden gemessenen Kurven nicht zu entscheiden. Dazu müssen Durchschlagskurven für eine große Anzahl von Schlagweiten vorhanden sein, wobei zu berücksichtigen ist, daß die Dimensionen des Durchschlagsgefäßes mit der Änderung der Schlagweite nach dem Ähnlichkeitssatz geändert werden müssen.

Mit den beiden einwandfreien Gefäßen gelang es, bis zu Spannungen von 70 kV_{max} bei 0,02 mm Druck und 1,37 cm Elektrodenabstand vorzudringen. Doch beginnen sich bei den höchsten Spannungen bereits Störungen bemerkbar zu machen. Bei den höchsten Spannungen sind die Abschirmungen selbst Ausgangszentren von Entladungen, die stoßartigen Charakter haben.

Das Gebiet zwischen den höchsten in dieser Arbeit gemessenen Durchschlagsspannungen und den noch sehr viel höheren Spannungen (einige 100 kV), die ein mit den modernen Mitteln der Hochvakuumtechnik auf

höchstes Vakuum gebrachtes Gefäß aushält, scheint sehr schwer zugänglich zu sein.

Allem Anschein nach ist zur Erreichung sicherer Durchschlagswerte bei den höchsten Spannungen in dem behinderten Gebiet ein staffelweises Abschirmen der Elektroden angebracht, wobei die Potentialunterschiede der einzelnen ineinander geschachtelten Kappen einer Elektrode nicht höher als 50 bis 60 kV sein dürfen, um Entladungsstörungen zu verhindern.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr.-Ing. Güntherschulze, für die Anregung zur Arbeit und das jederzeit fördernde Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen. Herrn Prof. Dr.-Ing. Binder bin ich für die freundliche Überlassung von Hochspannungsgeräten zu großem Dank verpflichtet. Gleichzeitig danke ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für Gewährung der Mittel zur Durchführung der Versuche.

Die Kernmomente der leichteren Elemente.

Von **S. Tolansky**[1]), zurzeit London.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. Juli 1932.)

Es wird gezeigt, daß die $g(I)$-Faktoren der ungeradzahligen Atome zwischen Natrium, 23, und Mangan, 55, durch ein Minimum gehen und daß diese Tatsache wahrscheinlich mit dem Aufbauprozeß der Kerne aus Protonen zusammenhängt. Es wird eine Beziehung zwischen Kernspin und Massendefekt der leichteren Elemente aufgezeigt. Diejenigen Atome die auf der Kurve der großen positiven Massendefekte liegen, besitzen einen Kernspin, während die auf der Kurve kleiner Massendefekte den Kernspin Null haben. Es scheinen daher die Protonen, die zum positiven Massendefekt am meisten beitragen, auch den Kernspin hervorzubringen. Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß Li_6 und B_{10} beide einen Kernspin vom Wert 1 besitzen, aber sehr kleine $g(I)$-Faktoren haben.

Kürzlich sind Untersuchungen gemacht worden, in denen versucht wird, die Kernmomente der leichteren Elemente mit Hilfe einer Theorie zu erklären, die eine Protonenbahnbewegung annimmt[2]). Es wird angenommen, daß die Atomkerne aus Protonen und Elektronen aufgebaut sind und daß die Elektronen infolge ihrer großen Geschwindigkeit im Innern des Kernes ihren Spin verlieren[3]). Um die Kernmomente zu berechnen, nimmt man an, daß jedes Proton einen Spin $^1/_2 \cdot h/2\pi$ und ein Bahnmoment $h/2\pi$ hat. Diese beiden Momente entsprechen dem Spinmoment s und dem Bahnimpulsmoment l der gewöhnlichen Spektren und können zu einem resultierenden Kernspin I gekoppelt sein. White hat gezeigt, daß, wenn die Konfigurationen der Protonenmomente in ähnlicher Weise aufgebaut sind wie die optischen Elektronensysteme, die effektiven I-Werte der tiefsten Protonenterme dieselben Werte haben wie die Kernmomente.

Die wahrscheinliche Realität der Bahnbewegung der Kernprotonen ist durch die Arbeiten von Mc Lennan, Mc Lay und Crawford[4]) und dem Verfasser[5]) über die anomalen $g(I)$-Faktoren dargetan worden. Mc Lennan, Mc Lay und Crawford zeigten numerisch, daß die $g(I)$-Faktoren Bi und Pb ungefähr denselben Wert haben, daß aber der

---

[1]) 1851 Senior Studentship Exhibitioner.

[2]) H. E. White, Phys. Rev. **38**, 2073, 1931; S. D. Bryden, ebenda **38**, 1989, 1931.

[3]) R. M. Langer, Phys. Rev. **38**, 837, 1931.

[4]) J. C. Mc Lennan, A. B. Mc Lay u. M. Crawford, Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 652, 1931.

[5]) S. Tolansky, ZS. f. Phys. **74**, 336, 1932.

$g(I)$-Faktor von Tl viermal so groß ist. Pb und Tl besitzen jedes einen Kernspin von $^1/_2$, daher kann durch einen Protonenspin allein der große Faktor bei Bi nicht erklärt werden, und deshalb wurde ein Bahnmoment $h/2\pi$ angenommen. Der Verfasser untersuchte einige der leichteren Elemente und kam durch qualitative Überlegungen zu dem Schluß, daß im Kern eine Protonenbahnbewegung existiert. Die Atome 27, 31, 35, 37, 39 und vielleicht 41 besitzen alle einen Kernspin, zeigen aber keine beobachtbaren Feinstrukturen in den Linienspektren.[1]).

Der Beweis für die Existenz des Kernspins ist in den meisten Fällen durch Intensitätswechselnachweis in Bandenspektren erbracht worden. Da die Kernprotonen einen Spin besitzen und dabei nur sehr kleine magnetische Felder haben [d. h. kleine $g(I)$-Faktoren], wurde vorgeschlagen, daß eine Bahnbewegung der Protonen den Protonenspin kompensiert.

Der Verfasser möchte auf folgende zwei Beziehungen hinweisen, die wahrscheinlich in den Daten über Kernmomente der leichteren Elemente existieren.

1. Wie schon gesagt, haben die Atome 27, 31, 35, 37, 39 und 41 (?) sehr kleine $g(I)$-Faktoren. Schüler[2]) hat schon vor langem gezeigt, daß Natrium, 23, eine mittelweit aufgespaltene Feinstruktur besitzt, also einen gut meßbaren $g(I)$-Faktor hat. Auf der schweren Seite dieser Gruppe ist von White und Ritschl[3]) gefunden worden, daß Mangan, 55, einen relativ großen $g(I)$-Faktor hat, während erst kürzlich White[4]) berichtet hat, daß die Feinstrukturen in Vanadium, 51, eng sind und daß Vanadium ein mittelgroßer $g(I)$-Faktor zuzuschreiben ist. Daher ist es offenbar, daß, wenn man von Natrium beginnend zu Mangan übergeht, die $g(I)$-Faktoren zu einem Minimum abfallen und dann wieder anwachsen. Das Minimum wird wahrscheinlich ungefähr bei 37 sein. Der Verfasser beschäftigt sich jetzt mit Fluor, 19, und Scandium, 45, um mehr Beweise für diese Ansicht zu erhalten. Es ist wichtig, zu bemerken, daß die Feinstrukturen klein sein können, wenn die Elektronenfigurationen ungeeignet sind, obgleich der $g(I)$-Faktor groß ist. Das Minimum der $g(I)$-Faktoren der leichteren Elemente ist wahrscheinlich mit dem Aufbauprozeß der Kerne verbunden und stellt einen starken Beweis für die Existenz von Protonenschalen dar.

---

[1]) Die Atome 27, 31, 35 und 37 sind von dem Verfasser, 39 und 41 von H. Schüler u. H. Brück, ZS. f. Phys. **58**, 735, 1929 auf Feinstruktur untersucht worden.

[2]) H. Schüler, Naturwissensch. **25**, 512, 1928.

[3]) H. E White u. R. Ritschl, Phys. Rev. **35**, 1146, 1930.

[4]) H. E. White, Phys. Rev. **40**, 1041, 1932.

2. Die zweite Beziehung besteht zwischen den Kernmomenten und den Massendefekten der leichteren Elemente. Fig. 1 zeigt die bekannte Kurve von Aston[1]).

Die Kurve besteht aus zwei Teilen, die ineinanderlaufen. Wo der Kernspin bekannt ist, ist er in der Figur eingezeichnet. Man bemerkt, daß alle Atome, die auf der unteren Kurve liegen, den Kernspin Null besitzen, wie aus bandenspektroskopischen Beobachtungen festgestellt ist.

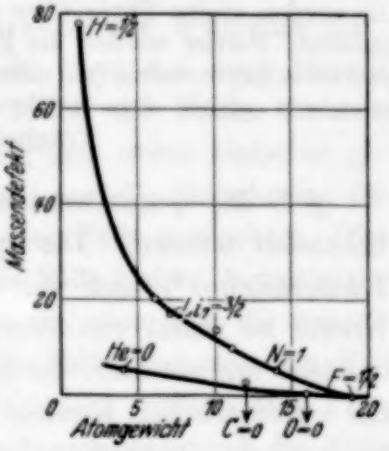


Fig. 1.

In der oberen Kurve besitzen H, Li_7, N und F Kernmomente. Der Fall Li_6 ist interessant, weil die Linien dieses Atoms keine Struktur zeigen. Das ist aber kein Beweis dafür, daß der Kernspin Null ist, denn Stickstoff, dessen Kernmoment 1 ist, zeigt auch fast keine Feinstruktur. Der Verfasser hat früher gezeigt, daß das Fehlen jeder beobachtbaren Struktur nur ein Beweis für einen kleinen $g(I)$-Faktor zu sein braucht und daß man nicht immer sagen kann, daß der Kernspin Null ist. Wenn es wahr ist, daß alle auf der oberen Kurve stehenden Elemente ein Kernmoment besitzen, dann ist es sehr wahrscheinlich, daß der Kernspin von $Li_6 = 1$ ist, und man sollte wie bei Stickstoff einen kleinen $g(I)$-Faktor erwarten. Vielleicht liegt es so, daß gerade Atome immer einen kleinen $g(I)$-Faktor besitzen und nicht notwendig das Kernmoment Null besitzen, wie man gewöhnlich annimmt, wenn keine Struktur beobachtet wird. Dasselbe sollte man für B_{10} wie für Li_6 erwarten, und Beobachtungen an den B_{10-10}- sowie an den Li_{6-6}-Banden würden für die Entscheidung dieser Frage sehr wichtig sein.

Wenn die genannten Beziehungen nicht zufällig sind, dann scheint es so zu sein, daß die Protonen, die am meisten zum positiven Massendefekt beitragen, diejenigen sind, die den Kernspin erzeugen, und in einer Bahnbewegungstheorie würde man erwarten, daß diese zu unvollkommen aufgefüllten Protonenschalen im Kern gehören. Die Kurve zeigt, daß die Kernspin-Protonen diejenigen sind, die schwach gebunden sind.

London, Imperial College of Science, South-Kensington, den 21. Juli 1932.

---

[1]) F. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **115**, 487, 1927.

Über die Eigenwerte des asymmetrischen Kreisels[1]).

Von **Brati Sankar Ray** in Göttingen.

(Eingegangen am 27. Mai 1932.)

Es werden einige Sätze über die Eigenwerte des asymmetrischen Kreisels abgeleitet. Ferner werden die Eigenwerte bis $j = 8$ in der Umgebung der Stelle stärkster Asymmetrie (wo nämlich der reziproke Wert des einen Hauptträgheitsmoments gleich dem arithmetischen Mittel der beiden anderen reziproken Trägheitsmomente ist) berechnet.

§ 1. Die Quantenmechanik des Kreisels ist von verschiedenen Autoren behandelt worden. Der symmetrische Kreisel wurde von Reiche und Rademacher[2]) und von Dennison[3]) berechnet. Der asymmetrische Kreisel ist zuerst von Witmer[4]) in Angriff genommen worden. Er behandelte ihn mit Hilfe der Störungsrechnung, indem er die Wellenfunktion des symmetrischen Kreisels als ungestörte Funktion ansetzte. Die wellenmechanische Berechnung wurde dann von Wang[5]) und von Kramers und Ittmann[6]) weitergeführt, wobei die letzteren die strenge wellenmechanische Methode zur Behandlung beliebiger Asymmetrien angaben. O. Klein[7]) zeigte dann, daß sich das Problem nach der Methode der Matrizenmechanik viel einfacher behandeln läßt.

Die Berechnung der Eigenwerte ist für $j \leqq 4$ ganz leicht und wurde schon von Kramers und Ittmann angegeben. Für größere Werte von j wird die Durchführung der Rechnung schwieriger. Für den Fall kleiner Asymmetrie sind die möglichen ultraroten Rotationsschwingungsspektren von Nielsen[8]) berechnet worden.

Im zusammenfassenden Artikel von Dennison[9]) über die ultraroten Spektren mehratomiger Moleküle sind die bis dahin erschienenen Arbeiten über den asymmetrischen Kreisel in übersichtlicher Form zusammen-

---

[1]) Göttinger Dissertation.
[2]) F. Reiche u. H. Rademacher, ZS. f. Phys. **39**, 444, 1926.
[3]) D. M. Dennison, Phys. Rev. **28**, 318, 1926.
[4]) E. E. Witmer, Proc. Nat. Acad. **13**, 60, 1927.
[5]) S. C. Wang, Phys. Rev. **34**, 243, 1929.
[6]) H. A. Kramers u. G. P. Ittmann, ZS. f. Phys. **53**, 563, 1929; **58**, 217, 1929; **60**, 663, 1930.
[7]) O. Klein, ebenda **58**, 730, 1929.
[8]) H. H. Nielsen, Phys. Rev. **38**, 1432, 1931.
[9]) D. M. Dennison, Rev. Mod. Phys. **3**, 280, 1931.

gestellt. Eine zusammenfassende Darstellung der Kleinschen Matrixmethode stammt von Casimir[1]).

Von den Ergebnissen der genannten Autoren wird hier oft Gebrauch gemacht, ohne daß sie an jeder einzelnen Stelle zitiert werden.

Es soll in der vorliegenden Arbeit die Kleinsche Methode verwendet werden. Zunächst leiten wir einige einfache Sätze über die Abhängigkeit der Eigenwerte von den Trägheitsmomenten ab. Dann wird die numerische Lösung für einen speziellen Fall der Asymmetrie bis $j = 8$ durchgeführt. Es zeigte sich nämlich, daß, wenn der reziproke Wert des einen Hauptträgheitsmoments gleich dem arithmetischen Mittel der beiden anderen reziproken Trägheitsmomente ist, die Rechnung sich etwas einfacher gestaltet als in dem allgemeinen Falle. Es wurde nun die Berechnung für diesen Fall und für die davon wenig abweichenden Fälle angegeben. Dies schien schon deshalb wichtig, weil man zwar die Fälle kleiner Asymmetrie, wie oben erwähnt, relativ leicht behandeln konnte, aber über die quantitativen Verhältnisse bei dem hier behandelten Falle, den man als Fall stärkster Asymmetrie bezeichnen könnte, recht wenig wußte. Man kann nun die Kenntnisse über die Fälle stärkster Asymmetrie und die Fälle kleiner Asymmetrie dazu benutzen, um Interpolationsformeln für den allgemeinen Fall herzuleiten. Für $j = 5$ und $j = 6$ geht das gut, aber für höhere j-Werte wird die Interpolation recht schwierig, denn es wird die Abhängigkeit der Eigenwerte von den Trägheitsmomenten weniger einfach.

§ 2. Es soll nun zunächst an die Kleinsche Methode erinnert werden. Bezeichnen wir mit A, B und C die Hauptträgheitsmomente, mit P, Q, R die drei Drehimpulskomponenten um die drei Hauptträgheitsachsen und mit a, b und c die drei Hauptträgheitsachsen selber. Dann lautet die Energie

$$E = \frac{1}{2}\left(\frac{P^2}{A} + \frac{Q^2}{B} + \frac{R^2}{C}\right), \tag{1}$$

wobei P, Q und R Matrizen sind, für die folgende Vertauschungsrelationen gelten[2]):

$$[P, Q] = R; \quad [Q, R] = P; \quad [R, P] = Q. \tag{2}$$

P, Q und R sind bekanntlich in ihrer reduzierten Form Stufenmatrizen. Die irreduziblen Bestandteile gehören zu verschiedenen Werten des Dreh-

---

[1]) H. B. G. Casimir, Rotation of a rigid body in quantum mechanics. Dissertation Leiden 1931.

[2]) Es ist zu beachten, daß (wie bei Klein ausgeführt wurde) P, Q und R Vertauschungsrelationen mit umgekehrten Vorzeichen befolgen, wie Drehimpulskomponenten um raumfeste Achsen.

impulses, wobei der irreduzible Bestandteil, der zur Drehimpulsquantenzahl j gehört, von der Ordnung $2j+1$ ist.

Wir können P in Diagonalform schreiben. Die zugehörige Quantenzahl sei mit m bezeichnet. Dann folgt aus (1) und der bekannten Form von P, Q und R, daß H auch eine Stufenmatrix ist mit dem j-Bestandteil $E^{(j)}$:

$$E^{(j)} = \begin{vmatrix} E^{(j)}_{-j,-j} & 0 & E^{(j)}_{-j,-j+2} & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & E^{(j)}_{-j+1,-j+1} & 0 & E^{(j)}_{-j+1,-j+3} & 0 & 0 & \cdots \\ E^{(j)}_{-j+2,-j} & 0 & E^{(j)}_{-j+2,-j+2} & 0 & E^{(j)}_{-j+2,-j+4} & 0 & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & 0 & E^{(j)}_{m,m-2} & 0 & E^{(j)}_{m,m} \; 0 \; E^{(j)}_{m,m+2} \; 0 \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & 0 & E^{(j)}_{j,j-2} & 0 \quad E^{(j)}_{j,j} \end{vmatrix} \tag{3}$$

wo nur die Elemente in den Diagonalen und in den zweiten Nebendiagonalen von Null verschieden sind. Diese von Null verschiedenen Terme lauten[1]):

$$\left.\begin{aligned} E^{(j)}_{m,m} &= \frac{\hbar^2}{4}\left(\frac{1}{B}+\frac{1}{C}\right)[j(j+1)-m^2]+\frac{\hbar^2}{2}\frac{m^2}{A}, \\ E^{(j)}_{m+2,m} &= E^{j}_{m,m+2} \\ &= \frac{\hbar^2}{8}\left(\frac{1}{B}-\frac{1}{C}\right)\sqrt{(j-m)(j-m-1)(j+m+1)(j+m+2)}. \end{aligned}\right\} \tag{4a}$$

Wir hätten aber statt P auch Q oder R in Diagonalform schreiben können. Dann hat $E^{(j)}$ wieder die Form (3), aber ihre Elemente sind dann

$$\left.\begin{aligned} E^{(j)}_{m,m} &= \frac{\hbar^2}{4}\left(\frac{1}{C}+\frac{1}{A}\right)[j(j+1)-m^2]+\frac{\hbar^2}{2}\frac{m^2}{B}, \\ E^{(j)}_{m+2,m} &= E^{j}_{m,m+2} \\ &= \frac{\hbar^2}{8}\left(\frac{1}{C}-\frac{1}{A}\right)\sqrt{(j-m)(j-m-1)(j+m+1)(j+m+2)} \end{aligned}\right\} \tag{4b}$$

bzw.

$$\left.\begin{aligned} E^{(j)}_{m,m} &= \frac{\hbar^2}{4}\left(\frac{1}{A}+\frac{1}{B}\right)[j(j+1)-m^2]+\frac{\hbar^2}{2}\frac{m}{C}, \\ E^{(j)}_{m+2,m} &= E^{j}_{m,m+2} \\ &= \frac{\hbar^2}{8}\left(\frac{1}{A}-\frac{1}{B}\right)\sqrt{(j-m)(j-m-1)(j+m+1)(j+m+2)}. \end{aligned}\right\} \tag{4c}$$

[1]) Wir bezeichnen mit $\hbar$ die Plancksche Konstante dividiert durch 2π.

Dabei ist m in (4b) die Quantenzahl der Drehimpulskomponente Q, in (4c) die Quantenzahl von R.

§ 3. Unser Problem ist nun, die Eigenwerte einer solchen Matrix zu berechnen. Das würde für ein bestimmtes j die Auflösung einer Gleichung $2j+1$-ten Grades erfordern. Es gelingt aber [wie das z. B. bei Casimir[1]) gezeigt wurde], diese Gleichung noch in vier Gleichungen niedrigeren Grades zu zerlegen. Der Vollständigkeit halber soll der Beweis hier angegeben werden.

Die Zerlegbarkeit beruht darauf, daß das Problem des asymmetrischen Kreisels die Symmetrie der Vierergruppe besitzt. Wenn man nämlich um irgendeine Hauptträgheitsachse um den Winkel π dreht, so bleibt im gedrehten Koordinatensystem die Drehimpulskomponente um dieselbe Achse ungeändert, die Drehimpulskomponenten um die beiden anderen Achsen ändern aber ihr Vorzeichen. Da in die Energie die Drehimpulskomponenten nach (1) quadratisch eingehen, behält die Energiematrix bei solchen Koordinatentransformationen ihre Form. Die Eigenvektoren der Energiematrix können bei diesen Symmetrieoperationen entweder ungeändert bleiben oder sie ändern ihr Vorzeichen dabei[2]). Dies ergibt vier Möglichkeiten für das Verhalten der Eigenvektoren. Entweder bleibt nämlich ein Eigenvektor bei allen Symmetrieoperationen ungeändert, oder aber er ändert sein Vorzeichen bei Umdrehung um zwei Hauptträgheitsachsen und bleibt bei der dritten Drehung ungeändert[3]). Im letzteren Falle gibt es aber noch drei Möglichkeiten, indem die Achse, um welche man die Drehung ausführen kann, ohne den Eigenvektor zu ändern, noch irgendeine der drei Hauptträgheitsachsen sein kann. Man erhält also vier Sorten von Eigenvektoren, und man wird vier Matrizen auffinden können, in die die Matrix $2j+1$-ter Ordnung zerfällt und von denen jede nur Eigenvektoren von einem bestimmten Symmetriecharakter hat.

---

[1]) l. c.

[2]) Das folgt daraus, daß die Symmetrieoperationen der Vierergruppe vertauschbar sind und folglich keine notwendigen Entartungen auftreten. Die Eigenvektoren transformieren sich daher bei den Symmetrieoperationen nicht untereinander, sondern es muß jeder Eigenvektor bei den Symmetrieoperationen in sein eigenes Vielfaches übergehen. Da außerdem das Quadrat einer jeden Symmetrieoperation der Vierergruppe das Einheitselement ist, können sich die Eigenvektoren nur in ihr ± 1-faches verwandeln.

[3]) Daß der Eigenvektor sein Vorzeichen nicht bei allen drei oder bei nur einer Drehung ändern kann, ergibt sich daraus, daß das Produkt (d. h. die aufeinanderfolgende Durchführung) von zwei Drehungen stets die dritte Drehung ergibt.

Wir legen unseren Betrachtungen die Schreibweise der Drehimpulse zugrunde, bei der die Drehimpulskomponente Q auf Hauptachsen ist. Dann wird der Drehung um die entsprechende Hauptträgheitsachse b die folgende kanonische Transformation entsprechen:

$$S(b)_{m,m'} = (-1)^m \delta_{m\,m'}. \tag{5}$$

Man hat nämlich

$$\left.\begin{aligned} S(b)\,P\,S^{-1}(b) &= -P, \\ S(b)\,Q\,S^{-1}(b) &= Q, \\ S(b)\,R\,S^{-1}(b) &= -R, \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

also werden bei der kanonischen Transformation P und R mit -1 multipliziert, Q hingegen bleibt ungeändert, wie es sein muß. Betrachtet man nun einen Eigenvektor X mit den Komponenten X_m, so werden sich wegen (8) die Komponenten des transformierten Eigenvektors $(SX)_m$ nur um den Faktor $(-1)^m$ von den X_m unterscheiden. Wenn also ein Vektor bei der besprochenen Drehung sich nicht verändern soll, so müssen seine Komponenten mit ungeradem m verschwinden, wenn wir es hingegen mit einem Eigenvektor zu tun haben, der bei der Drehung sein Vorzeichen ändert, so müssen alle Komponenten mit geradzahligem m gleich Null sein.

Man sieht auch entsprechend, daß die in (4b) angegebene Matrix in zwei Matrizen zerfällt. Es kommen nämlich in ihr nur Elemente $E^{(2)}_{m\,m'}$ vor, für die m und m' entweder beide gerade oder beide ungerade sind. Man kann also aus den Elementen mit geradem m und m' eine Matrix bilden, die [b I] genannt werden soll, aus den Elementen mit ungeradem m und m' aber eine zweite Matrix: [b II]. Die Eigenvektoren von [b I] werden dann diejenigen sein, die sich bei der Umdrehung um b nicht ändern, die von [b II] hingegen diejenigen, die sich mit -1 multiplizieren.

Betrachten wir nun die Drehung um die Achse a. Ihr entspricht eine kanonische Transformation[1])

$$S(a)_{m,m'} = \delta_{m,-m'}, \tag{7}$$

denn dann gilt

$$\left.\begin{aligned} S(a)\,P\,S^{-1}(a) &= P, \\ S(a)\,Q\,S^{-1}(a) &= -Q, \\ S(a)\,R\,S^{-1}(a) &= -R. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Wenn man nun $S(a)\,X$ bildet, so sieht man, daß $S(a)$ die Komponenten m und $-m$ von X vertauscht. Die Eigenvektoren, die bei dieser Drehung

[1]) $S(a)_{m\,m'}$ entspricht der Drehung um die Achse a nur bis auf das Vorzeichen, da (8) bei Vorzeichenänderung von S ungeändert bleibt.

in sich übergehen, müssen also die Eigenschaft haben, daß ihre m-ten und $-m$-ten Komponenten gleich sind, die Eigenvektoren aber, die sich antisymmetrisch verhalten, haben entgegengesetzt gleiche m-te und $-m$-te Komponenten. Es wäre aber zweckmäßiger, wenn die symmetrischen und antisymmetrischen Eigenvektoren sich (wie im vorigen Falle) dadurch charakterisieren ließen, daß gewisse Komponenten des symmetrischen Eigenvektors verschwinden, und daß von dem antisymmetrischen Eigenvektor eben nur diese Komponenten von Null verschieden sind, die bei dem symmetrischen verschwanden. Wenn das nämlich so wäre, so würde die Energiematrix in zwei Matrizen geringerer Ordnung zerfallen, da ja das Ausüben des Energieoperators auf eine Linearkombination von symmetrischen (bzw. antisymmetrischen) Eigenvektoren wieder eine Linearkombination von symmetrischen (bzw. antisymmetrischen) Vektoren ergibt. Man kann nun dieses Ziel erreichen, indem man eine kanonische Transformation durchführt. Dabei muß man die Transformationsmatrix so wählen, daß ihre Zeilen normierte und orthogonale symmetrische bzw. antisymmetrische Vektoren sein sollen. Man kann also z. B.

$$\left.\begin{aligned} S_{m,m'} &= 0 && \text{für } m^2 \neq m'^2, \\ S_{m,m} &= S_{m,-m} = \frac{1}{\sqrt{2}} && \text{für } m > 0, \\ S_{0,0} &= 1, \\ S_{m,m} &= -S_{m,-m} = \frac{1}{\sqrt{2}} && \text{für } m < 0 \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

setzen. In den Matrizen $S\,[b\,\mathrm{I}]\,S^{-1}$ und $S\,[b\,\mathrm{II}]\,S^{-1}$ verschwinden dann alle Elemente, die zu einer Zeile mit negativem m und einer Spalte mit nicht negativem m oder zu einer Zeile mit nicht negativem m und einer Spalte mit negativem m gehören. Die Matrizen zerfallen also in zwei Matrizen niedrigerer Ordnung. Damit ist der Weg gezeigt, wie die ursprüngliche Matrix in vier Matrizen zerlegt werden kann.

Um nun diese Matrizen zu bezeichnen, kann man angeben, zu welchen Achsen die zugehörigen Eigenvektoren symmetrisch sind. Die vier Matrizen sind dann $[a, b, c]$; $[a]$; $[b]$; $[c]$. Dabei zerfällt also $[b\,\mathrm{I}]$ in $[a, b, c]$ und $[b]$, hingegen $[b\,\mathrm{II}]$ in $[a]$ und $[c]$.

Man kann nun auch von der Darstellung ausgehen, in der P auf Hauptachsen ist [(4a)]. Dann bekommt man, indem man die zur a-Achse symmetrischen und antisymmetrischen Vektoren trennt, $[a\,\mathrm{I}]$ und $[a\,\mathrm{II}]$, die dann in $[a, b, c]$ und $[a]$ bzw. in $[b]$ und $[c]$ zerfallen. Wenn man schließlich

von (4c) ausgeht, so bekommt man zunächst [c I] und [c II] und hiernach [a, b, c] und [c] bzw. [a] und [b].

Es sei noch bemerkt, daß für $A \neq B \neq C$ die Säkulardeterminanten von [a I], [a II], [b I], [b II], [c I], [II] sämtlich Jacobische Determinanten sind, d. h. die betreffenden Matrizen haben in den ersten Nebendiagonalen lauter von Null verschiedene Elemente, während die übrigen nichtdiagonalen Elemente verschwinden[1]).

Wir wollen noch die Zerlegung der Matrix am Beispiel $j = 5$ durchführen. Wenn man in

$$E^{(5)} = \begin{vmatrix} E^{(5)}_{-5,-5} & 0 & E^{(5)}_{-5,-3} & \cdots & \\ 0 & E^{(5)}_{-4,-4} & 0 & \cdots & \\ E^{(5)}_{-3,-5} & 0 & E^{(5)}_{-3,-3} & \cdots & \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \\ \cdots & \cdots & \cdots & E^{(5)}_{4,4} & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & 0 & E^{(5)}_{5,5} \end{vmatrix} \tag{10}$$

die geraden und die ungeraden Zeilen und Spalten zusammenfaßt, bekommt man die beiden Matrizen

$$[\text{b I}] = \begin{vmatrix} E^{(5)}_{-4,-4} & E^{(5)}_{-4,-2} & 0 & 0 & 0 \\ E^{(5)}_{-2,-4} & E^{(5)}_{-2,-2} & E^{(5)}_{-2,0} & 0 & 0 \\ 0 & E^{(5)}_{0,-2} & E^{(5)}_{0,0} & E^{(5)}_{0,2} & 0 \\ 0 & 0 & E^{(5)}_{2,0} & E^{(5)}_{2,2} & E^{(5)}_{2,4} \\ 0 & 0 & 0 & E^{(5)}_{4,2} & E^{(5)}_{4,4} \end{vmatrix} \tag{11a}$$

und

$$[\text{b II}] = \begin{vmatrix} E^{(5)}_{-5,-5} & E^{(5)}_{-5,-3} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ E^{(5)}_{-3,-5} & E^{(5)}_{-3,-3} & E^{(5)}_{-3,-1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E^{(5)}_{-1,-3} & E^{(5)}_{-1,-1} & E^{(5)}_{-1,1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E^{(5)}_{1,-1} & E^{(5)}_{1,1} & E^{(5)}_{1,3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E^{(5)}_{3,1} & E^{(5)}_{3,3} & E^{(5)}_{3,5} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & E^{(5)}_{5,3} & E^{(5)}_{5,5} \end{vmatrix} \tag{11b}$$

Man sieht, daß die Matrizen (11a) und (11b) sich bei der kanonischen Transformation (5) mit 1 bzw. -1 multiplizieren. Nun führen wir die

[1]) Dies geht aus (3), (4) und aus der Vorschrift, die Matrizen [a I], [a II] usw. durch Zusammenfassen von geraden bzw. ungeraden Zeilen und Spalten zu bilden, hervor.

kanonische Transformation (9) durch. Indem wir die aus (4) folgende Relation $E^{(J)}_{m,m'} = E^{(J)}_{-m',-m}$ berücksichtigen, bekommen wir

$$S[b\,\mathrm{I}]S^{-1} = \begin{vmatrix} E^{(5)}_{-4,-4} & E^{(5)}_{-4,-2} & 0 & 0 & 0 \\ E^{(5)}_{-2,-4} & E^{(5)}_{-2,-2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E^{(5)}_{0,0} & \sqrt{2}\,E^{(5)}_{0,2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2}\,E^{(5)}_{2,0} & E^{(5)}_{2,2} & E^{(5)}_{2,4} \\ 0 & 0 & 0 & E^{(5)}_{4,2} & E^{(5)}_{4,4} \end{vmatrix} \tag{12a}$$

und

$$S[b\,\mathrm{II}]S^{-1} = \begin{vmatrix} E^{(5)}_{-5,-5} & E^{(5)}_{-5,-3} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ E^{(5)}_{-3,-5} & E^{(5)}_{-3,-3} & E^{(5)}_{-3,-1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E^{(5)}_{-1,-3} & (E^{(5)}_{-1,-1} - E^{(5)}_{1,-1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & (E^{(5)}_{1,1} + E^{(5)}_{1,-1}) & E^{(5)}_{1,3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E^{(5)}_{3,1} & E^{(5)}_{3,3} & E^{(5)}_{3,5} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & E^{(5)}_{5,3} & E^{(5)}_{5,5} \end{vmatrix} \tag{12b}$$

Man sieht, daß die Matrizen tatsächlich zerfallen.

§ 4. Wir kehren nun zu unseren ursprünglichen (unzerlegten) Matrizen zurück. Für ein bestimmtes j gibt es $2j+1$ Eigenwerte, die wir der Reihe nach numerieren wollen. Wir bezeichnen sie mit λ^j_n, wobei n von $-j$ bis $+j$ läuft und

$$\lambda^j_j \geqq \lambda^j_{j-1} \geqq \lambda^j_{j-2} \geqq \ldots \geqq \lambda^j_{-j+1} \geqq \lambda^j_{-j} \tag{13}$$

gilt.

λ^j_n hängt von den drei Trägheitsmomenten A, B und C ab. Es genügt aber, die Abhängigkeit der λ^j_n von dem mittleren der drei Trägheitsmomente anzugeben, da man daraus ihre Abhängigkeit von den beiden anderen Trägheitsmomenten mühelos berechnen kann.

Wir führen neue Bezeichnungen ein:

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= \frac{h^2}{2}\,\frac{1}{A}, \\ \beta &= \frac{h^2}{2}\,\frac{1}{B}, \\ \gamma &= \frac{h^2}{2}\,\frac{1}{C}. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

In dieser Schreibweise wird

$$\left.\begin{aligned} E^{(j)}_{m,\,m} &= \tfrac{1}{2}(\beta+\gamma)\,[j\,(j+1)-m^2]+\alpha\,m^2,\\ E^{j}_{m,\,m+2} &= E^{(j)}_{m+2,\,m}\\ &= \tfrac{1}{4}(\beta-\gamma)\,\sqrt{(j-m)\,(j-m-1)\,(j+m+1)\,(j+m+2)}, \end{aligned}\right\} \tag{15a}$$

$$\left.\begin{aligned} E^{(j)}_{m,\,m} &= \tfrac{1}{2}(\gamma+\alpha)\,[j\,(j+1)-m^2]+\beta\,m^2,\\ E^{(j)}_{m,\,m+2} &= E^{(j)}_{m+2,\,m}\\ &= \tfrac{1}{4}(\gamma-\alpha)\,\sqrt{(j-m)\,(j-m-1)\,(j+m+1)\,(j+m+2)}, \end{aligned}\right\} \tag{15b}$$

$$\left.\begin{aligned} E^{(j)}_{m,\,m} &= \tfrac{1}{2}(\alpha+\beta)\,[j\,(j+1)-m^2]+\gamma\,m^2,\\ E^{(j)}_{m,\,m+2} &= E^{(j)}_{m+2,\,m}\\ &= \tfrac{1}{4}(\alpha-\beta)\,\sqrt{(j-m)\,(j-m-1)\,(j+m+1)\,(j+m+2)}. \end{aligned}\right\} \tag{15c}$$

Ferner wollen wir unsere Benennung so wählen, daß stets $\alpha \geqq \beta \geqq \gamma$ sein soll.

Wenn man α, β und γ mit einer Zahl σ multipliziert, so werden nach (15) sämtliche Matrixelemente in ihr σ-faches verwandelt und folglich multiplizieren sich auch die Eigenwerte mit σ

$$\lambda^j_n(\sigma\alpha, \sigma\beta, \sigma\gamma) = \sigma\,\lambda^j_n(\alpha\ \beta, \gamma). \tag{16}$$

Vermehrt man α, β und γ um die Größe ϱ, so ändern sich in (15) nur die Diagonalelemente, und zwar für ein bestimmtes j alle um denselben Betrag, nämlich um $2\,\varrho j\,(j+1)$. Es werden also auch sämtliche Eigenwerte um diesen Betrag erhöht:

$$\lambda^j_n(\alpha+\varrho, \beta+\varrho, \gamma+\varrho) = \lambda^j_n(\alpha, \beta, \gamma) + 2\,\varrho j\,(j+1). \tag{17}$$

Aus (16) und (17) folgt

$$\lambda^j_n(\sigma\alpha+\varrho, \sigma\beta+\varrho, \sigma\gamma+\varrho) = \sigma\lambda^j_n(\alpha, \beta, \gamma) + 2\,\varrho j\,(j+1). \tag{18}$$

Setzen wir nun

$$\left.\begin{aligned} \sigma &= \frac{2}{\alpha-\gamma},\\ \varrho &= -\frac{\alpha+\gamma}{\alpha-\gamma}, \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

so wird

$$\frac{2}{\alpha-\gamma}\lambda^j_n(\alpha,\beta,\gamma) - 2\frac{\alpha+\gamma}{\alpha-\gamma} = \lambda^j_n(1, \varkappa, -1) \equiv \lambda^j_n(\varkappa). \tag{20}$$

Dabei ist

$$\varkappa = \frac{2\beta - \alpha - \gamma}{\alpha - \gamma}. \tag{21}$$

$\lambda_n^j(\varkappa)$ bezeichnet die Eigenwerte einer Matrix, deren Elemente wir in irgendeiner der folgenden drei Formen schreiben können:

$$\left.\begin{aligned} E^{(j)}_{m,m} &= \tfrac{1}{2}(\varkappa-1)\,[j(j+1)-m^2]+m^2, \\ E^{(j)}_{m,m+2} &= E^{(j)}_{m+2,m} \\ &= \tfrac{1}{4}(\varkappa+1)\sqrt{(j-m)(j-m-1)(j+m+1)(j+m+2)}, \end{aligned}\right\} \tag{22a}$$

$$\left.\begin{aligned} E^{(j)}_{m,m} &= \varkappa m^2, \\ E^{(j)}_{m,m+2} = E^{(j)}_{m+2,m} &= -\tfrac{1}{2}\sqrt{(j-m)(j-m-1)(j+m+1)(j+m+2)}, \end{aligned}\right\} \tag{22b}$$

$$\left.\begin{aligned} E^{(j)}_{m,m} &= \tfrac{1}{2}(\varkappa+1)\,[j(j+1)-m^2]-m^2, \\ E^{(j)}_{m,m+2} &= E^{(j)}_{m+2,m} \\ &= -\tfrac{1}{4}(\varkappa-1)\sqrt{(j-m)(j-m-1)(j+m+1)(j+m+2)}. \end{aligned}\right\} \tag{22c}$$

Aus (20) sieht man, daß man nur die Funktionen $\lambda_n^j(\varkappa)$ zu kennen braucht, um daraus $\lambda_n^j(\alpha,\beta,\gamma)$ zu berechnen. Dabei muß man $\lambda_n^j(\varkappa)$ wegen (21) und wegen $\alpha \geqq \beta \geqq \gamma$ nur für $1 \geqq \varkappa \geqq -1$ kennen.

§ 5. Für $\varkappa = 1$ wird nach (21) $\beta = \alpha$, für $\varkappa = -1$ aber $\beta = \gamma$. In diesen beiden Grenzfällen haben wir es mit dem Problem des symmetrischen Kreisels zu tun. Für $\varkappa = 1$ sieht man, daß in (22c) die nichtdiagonalen Elemente verschwinden. Die Eigenwerte sind $j(j+1) - 2m^2$. Wir wollen sie [vgl. (13)] noch ihrer Größe nach ordnen:

$$\left.\begin{aligned} \lambda_j^j(1) &= j(j+1), \\ \lambda_{j-1}^j(1) &= \lambda_{j-2}^j(1) = j(j+1)-2, \\ \lambda_{j-3}^j(1) &= \lambda_{j-4}^j(1) = j(j+1)-8, \\ &\vdots \\ \lambda_{-j+1}^j(1) &= \lambda_{-j}^j(1) = j(j+1)-2j^2 = -j(j-1). \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

Alle Eigenwerte außer dem höchsten $\lambda_j^j(1)$ sind zweifach entartet.

Für späteren Gebrauch geben wir noch die Ableitungen $d\,[\lambda_n^j(\varkappa)]/d\varkappa$ und $d^2\,[\lambda_n^j(\varkappa)]/d\varkappa^2$ für $\varkappa = 1$ an. Zu diesem Zwecke wählt man $\varkappa$ etwas verschieden von 1 und setzt $1 - \varkappa = d\varkappa$. Man kann nun das Problem für $\varkappa = 1 - d\varkappa$ als Störungsproblem ansetzen, indem man die Matrix für $\varkappa = 1$ als die ungestörte Matrix betrachtet und die gestörten Eigenwerte berechnet. Die Störung erster bzw. zweiter Ordnung ist mit $d\varkappa$ bzw. $d\varkappa^2$

proportional. Der Faktor von $d\varkappa$ in der Störung erster Ordnung ergibt die erste Ableitung des Eigenwertes, die Hälfte des Faktors von $d\varkappa^2$ in der Störung zweiter Ordnung die zweite Ableitung.

Zur Berechnung der Störung erster Ordnung betrachten wir erst die Diagonalelemente der Störungsmatrix: $\frac{1}{2}[j(j+1) - m^2] \cdot d\varkappa$. Für $|m| \neq 1$ stellen sie die Störung erster Ordnung dar. Für $|m| = 1$ muß man außerdem den Einfluß des nichtdiagonalen Elements $E^j_{-1,1} = E^j_{1,-1}$ berücksichtigen, das ein Aufspalten der entarteten Zustände $m = \pm 1$ bewirkt. Man erhält so für die erste Ableitung

$$\left.\begin{array}{ll} \text{für} & |m| \neq 1 \quad \frac{1}{2}[j(j+1) - m^2], \\ \text{für} & |m| = 1 \quad \frac{1}{2}[j(j+1) - 1] \pm \frac{1}{4} j(j+1). \end{array}\right\} \tag{24}$$

Für die zweite Ableitung bekommt man nach kurzer Rechnung, wobei man das Aufspalten der entarteten Zustände $m = \pm 2$ berücksichtigen muß,

$$\left.\begin{array}{l} \text{für} \quad |m| > 2 \quad \text{und} \quad \text{für} \quad m = 0, \\ \frac{1}{64}\left[\frac{(j-m)(j-m-1)(j+m+1)(j+m+2)}{m+1}\right. \\ \qquad \left. - \frac{(j-m+2)(j-m+1)(j+m-1)(j+m)}{m-1}\right], \\ \text{für} \quad |m| = 1 \\ \qquad \frac{1}{64}\,\frac{(j-1)(j-2)(j+2)(j+3)}{2}, \\ \text{für} \quad |m| = 2 \\ \frac{1}{64}\left[\frac{(j-2)(j-3)(j+3)(j+4)}{3} - j(j-1)(j+1)(j+2)\right] \\ \qquad \pm \frac{1}{64}\, j(j-1)(j+1)(j+2). \end{array}\right\} \tag{25}$$

Man sieht, wie durch die erste Näherung die Eigenwerte für $|m| = 1$ oder in der Schreibweise (23) die Eigenwerte λ^j_{j-1} und λ^j_{j-2} aufspalten, in der zweiten Näherung auch die Eigenwerte λ^j_{j-3} und λ^j_{j-4}. Bei höheren Näherungen spalten dann auch die übrigen Entartungen auf, wie das von Wang (l. c.) gezeigt wurde.

Für $\varkappa = -1$ kann man natürlich ganz ähnliche Betrachtungen anstellen. Hier muß man die Schreibweise (22a) verwenden. Man sieht leicht, daß sich hier alle Vorzeichen umdrehen. So wird z. B. diesmal der tiefste Energiezustand unentartet sein.

§ 6. Es sollen nun einige einfache Sätze über die Funktionen $\lambda^j_n(\varkappa)$ abgeleitet werden.

Satz 1: Für $-1<\varkappa<1$; $n \neq n'$ gilt stets

$$\lambda_n^j(\varkappa) \neq \lambda_{n'}^j(\varkappa).$$

Beweis: Die Säkulardeterminanten von [a I], [a II], b [I], [b II], [c I], [c II][1]) sind, wie am Ende des § 3 erwähnt wurde, für $1 \neq \varkappa \neq -1$ Jacobische Determinanten. Eine Jacobische Determinante kann keine mehrfache Wurzeln haben. Denn zu jedem ihrer Eigenwerte gehört ein Eigenvektor, der aus einer (dreigliedrigen) Rekursionsformel eindeutig bestimmbar ist. Eine mehrfache Wurzel könnte aber nur auftreten, wenn zu einem Eigenwert mehrere verschiedene Eigenvektoren gehörten.

Da [a I] in [a, b, c] und [a] zerfällt, folgt, daß [a, b, c] und [a] keine mehrfache Wurzel haben können, und außerdem, daß [a, b, c] und [a] keine gemeinsame Wurzel haben. Da [a II] in [b] und [c] zerfällt, gilt für diese dasselbe. Da auch [b I], [b II], [c I], [c II] Jacobische Säkulardeterminanten haben, können auch die Matrixpaare [a, b, c], [b]; [a], [c]; [a, b, c], [c]; [a], [b], in die diese Matrizen zerfallen, keine gemeinsamen Wurzeln haben. Mithin hat keine von den vier Matrizen [a, b, c], [a], [b], [c], in die unsere Matrix zerfiel, mehrfache Eigenwerte, und niemals haben zwei verschiedene von diesen vier Matrizen denselben Eigenwert, womit unser Satz bewiesen ist.

Für $|\varkappa| = 1$ gilt der Satz natürlich nicht; hier sind [a I] und [a II] bzw. [c I] und [c II] Diagonalmatrizen.

Satz 2: Die Eigenwerte von [a, b, c], [a], [b], [c] sind so beschaffen, daß für $1 > \varkappa > -1$ zwischen zwei benachbarten Eigenwerten von irgendeiner dieser Matrizen ein und nur ein Eigenwert von jeder der anderen Matrizen liegt.

Beweis: Da nach Satz 1 für $1 > \varkappa > -1$ sich niemals zwei Kurven $\lambda_n^j(\varkappa)$ schneiden können, genügt es, den Satz 1 für jedes Paar aus den vier Matrizen für einen speziellen Wert von $\varkappa$ zu beweisen.

Die Matrizen [a, b, c], [a], [b], [c] haben auch für $|\varkappa| = 1$ keine mehrfachen Eigenwerte. Man kann nämlich [a, b, c] und [b] aus [b I], [a] und [c] aus [b II] entstanden denken. [b I] und [b II] haben aber für keinen Wert von $\varkappa$ mehrfache Eigenwerte.

Für $\varkappa = 1$ hat die Matrix [c I] die Wurzeln $j(j+1) - 2m^2$ mit geradem m. Dabei muß von den bei $|m| \neq 0$ auftretenden entarteten Eigenwerten wegen dem eben Gesagten der eine Eigenwert zu [a, b, c], der andere zu [c] gehören. [c II] hat die Eigenwerte $j(j+1) - 2m^2$ mit

[1]) Dieser und der nächste Satz wurde von Kramers und Ittmann bewiesen.

ungeradem m. Wieder müssen von den gleichen Eigenwerten der eine zu $[a]$, der andere zu $[b]$ gehören. Für $\varkappa = 1$ liegt also zwischen je zwei Eigenwerten der Matrix $[a, b, c]$ ein Eigenwert von $[a]$, und zwischen je zwei Eigenwerten von $[a]$ ein Eigenwert von $[a, b, c]$. Dasselbe gilt von den Matrizenpaaren $[a, b, c]$, $[b]$; $[a]$, $[c]$; $[b]$, $[c]$. Für die Matrizenpaare $[a, b, c]$, $[c]$ und $[a]$, $[b]$ gilt es für $\varkappa = 1$ nicht. Für diese gilt es aber für $\varkappa = -1$. Für $1 > \varkappa > -1$ ist es also für alle sechs Paare richtig, was zu beweisen war.

Satz 3:

$$\lambda_n^j(\varkappa) = -\lambda_{-n}^j(-\varkappa).$$

Beweis: Wir gehen von der Form (22b) der Matrix aus und führen eine kanonische Transformation mit $S_{m\,m'} = (i)^m \delta_{m,\,m'}$ durch. Die transformierte Matrix hat dieselben Diagonalglieder wie die ursprüngliche, die nichtdiagonalen Glieder haben hingegen ihr Vorzeichen geändert. Die transformierte Matrix muß außerdem dieselben Eigenwerte haben wie die ursprüngliche. Wenn wir ihre Elemente nun mit -1 multiplizieren, so wechseln auch die Eigenwerte ihr Vorzeichen. Bei dieser Multiplikation mit -1 erhält man eine Matrix, die dieselben nichtdiagonalen Elemente besitzt wie die ursprüngliche, deren Diagonalelemente aber das verkehrte Vorzeichen haben. Dieselbe Matrix erhält man aber aus (22b) auch dann, wenn man $\varkappa$ durch $-\varkappa$ ersetzt. Die Eigenwerte unserer Matrix kehren also ihr Vorzeichen um, wenn $\varkappa$ durch $-\varkappa$ ersetzt wird. Wegen (13) folgt daraus Satz 3.

Satz 4: Für $1 \geqq \varkappa \geqq -1$ gilt

$$\frac{d\,[\lambda_n^j(\varkappa)]}{d\varkappa} > 0.$$

Beweis: Wir können unsere Matrix für $\varkappa_0 + d\varkappa$ als Summe von zwei Matrizen schreiben:

$$E^{(\mathfrak{J})}(\varkappa_0 + d\varkappa) = E^{(\mathfrak{J})}(\varkappa_0) + d\varkappa\, \Delta E^{(\mathfrak{J})}. \tag{26}$$

Dabei sind die Matrizen $E^{(\mathfrak{J})}(\varkappa_0 + d\varkappa)$ und $E^{(\mathfrak{J})}(\varkappa_0)$ etwa durch (22b) definiert, indem man in (22b) für $\varkappa$ $\varkappa_0 + d\varkappa$ bzw. $\varkappa_0$ setzen muß. Die Elemente $\Delta E^{(\mathfrak{J})}_{m,\,m'}$ sind dann durch

$$\Delta E^{(\mathfrak{J})}_{m,\,m'} = m^2 \delta_{m,\,m'} \tag{27}$$

gegeben. $\Delta E^{(\mathfrak{J})}$ ist also eine positiv semidefinite Matrix. Es ist bekannt[1]), daß, wenn zu einer Matrix eine positiv semidefinite Matrix addiert wird, ihre Eigenwerte nicht kleiner werden. (Der Beweis beruht darauf, daß die zur Matrix gehörige quadratische Form durch Addition einer semi-

[1]) S. Courant-Hilbert, Methoden d. math. Phys., 2. Aufl. S. 28, 1931.

definiten Matrix nirgends kleiner wird. Folglich können sich auch ihre Extremalwerte, d. h. die Eigenwerte, nicht verkleinern.) Damit ist schon $\frac{d[\lambda_n^j(\varkappa)]}{d\varkappa} \geqq 0$ gezeigt. Man kann nun noch zeigen, daß diese Ableitung nicht verschwinden kann. Das dürfte nämlich nur dann der Fall sein, wenn für ein bestimmtes $\varkappa_0$ ein zum Eigenwert Null gehöriger Eigenvektor von $\Delta E^{(j)}$ auch ein Eigenvektor von $E^{(j)}(\varkappa_0)$ wäre, da dann und nur dann durch Hinzufügung von $d\varkappa \Delta E'$ der betreffende Eigenwert von $E^{(j)}(\varkappa_0)$ ungeändert bleibt. Daß das aber niemals der Fall ist, sieht man aus (27) und (22b), da zum Eigenwert Null in (27) der Vektor $X_0 = 1$, $X_m = 0$ für $m \neq 0$ gehört, und dies ist kein Eigenvektor von (22b).

Es sei noch bemerkt, daß Satz 4 nur ein Spezialfall des allgemeineren Satzes ist: Wenn man irgendeines der drei Trägheitsmomente A, B, C verkleinert, so werden alle Eigenwerte der Kreiselenergie größer. Man beweist diesen recht plausiblen Satz, indem man von (4a) bzw. (4b), (4c) ausgeht und dann genau so schließt, wie im Beweis von Satz 4.

Satz 5: Im Intervall $1 \geqq \varkappa \geqq -1$ gilt

$$\text{für} \quad m > j-4 \quad \frac{d^2[\lambda_n^j(\varkappa)]}{d\varkappa^2} \geqq 0,$$

$$\text{für } m < -j+4 \quad \frac{d^2[\lambda_n^j(\varkappa)]}{d\varkappa^2} \leqq 0.$$

Beweis: Man denkt sich (26) in einer Form geschrieben, in der $E^{(j)}(\varkappa_0)$ eine Diagonalmatrix ist. Dann wird $\Delta E^{(j)}$ im allgemeinen keine Diagonalmatrix sein und ihre Elemente hängen von $\varkappa_0$ ab. Wir bezeichnen sie, um sie von den in (27) gegebenen Elementen zu unterscheiden, mit $\Delta E^{(j)}_{n,n'}(\varkappa_0)$. Die Eigenwerte von $E^{(j)}(\varkappa_0 + d\varkappa)$ kann man durch ein Störungsverfahren bestimmen. Aus der Störung zweiter Ordnung kann man (ähnlich wie in § 5) die zweiten Ableitungen entnehmen. Man erhält

$$\frac{d^2[\lambda_n^j(\varkappa)]}{d\varkappa^2} = \frac{1}{2}\sum_{n'} \frac{\Delta E^{(j)}_{n,n'}(\varkappa_0)\, \Delta E^{j}_{n',n}(\varkappa_0)}{\lambda_n^j(\varkappa_0) - \lambda_{n'}^j(\varkappa_0)}. \tag{28}$$

Die vier höchsten $\lambda_n^j(\varkappa_0)$ sind nun nach Satz 2 die höchsten Eigenwerte der vier Matrizen $[a, b, c]$, $[a]$, $[b]$, $[c]$. Folglich ist für diese der Nenner $\lambda_n^j(\varkappa_0) - \lambda_{n'}^j(\varkappa_0)$ immer positiv. In ähnlicher Weise ist für die vier tiefsten Eigenwerte der Nenner immer negativ. Der Zähler $\Delta E^{(j)}_{n,n'}(\varkappa_0)\, \Delta E^{(j)}_{n',n}(\varkappa_0)$ ist wegen der Hermitizität von $\Delta E^{(j)}$ niemals negativ. Also folgt aus (28), daß die zweiten Ableitungen für die vier höchsten Eigenwerte nicht negativ, für die vier tiefsten nicht positiv sind, was zu beweisen war.

§ 7. Wir gehen nun zur Berechnung der $\lambda_n^j(\varkappa)$ über. Es wurde schon in § 1 gesagt, daß das Verhalten der Eigenwerte für die Fälle kleiner Asymmetrie gut bekannt ist. Dem entsprach, daß wir die Werte und Ableitungen der Funktionen $\lambda_n^j(\varkappa)$ für $\varkappa = 1$ [in den Formeln (23), (24), (25)] mühelos angeben konnten. Das Verhalten der Funktionen $\lambda_n^j(\varkappa)$ für $\varkappa = -1$ ergibt sich hieraus nach Satz 3.

Wenn man aber Genaueres über den Verlauf der $\lambda_n^j(\varkappa)$ wissen will, ist es zweckmäßig, sie noch für einen anderen Wert von $\varkappa$ zu untersuchen. Als solchen Wert wählen wir $\varkappa = 0$. Nach Satz 3 ist nämlich $\lambda_n^j(0) = -\lambda_{-n}^j(0)$ und diese Beziehung erleichtert das Rechnen beträchtlich. Für $j = 8$ z. B. werden $\lambda_8^8(\varkappa)$, $\lambda_4^8(\varkappa)$, $\lambda_0^8(\varkappa)$, $\lambda_{-4}^8(\varkappa)$ und $\lambda_{-8}^8(\varkappa)$ die Eigenwerte von $[a, b, c]$. Für allgemeines $\varkappa$ hat man also eine Gleichung fünften Grades. Für $\varkappa = 0$ ist $\lambda_0^8(0) = 0$ und die anderen Eigenwerte sind einander paarweise entgegengesetzt gleich. Man erhält also eine quadratische Gleichung für $[\lambda_n^j(\varkappa)]^2$. In ähnlicher Weise bekommt man die Quadrate der Eigenwerte von $[b]$ aus einer quadratischen Gleichung. Die Säkulargleichungen von $[a]$ und $[c]$ bleiben zwar auch für $\varkappa = 0$ Gleichungen vierten Grades, aber die Eigenwerte von $[a]$ sind den Eigenwerten von $[c]$ entgegengesetzt gleich und man muß also nur *eine* Gleichung vierten Grades auflösen.

Wir berechnen noch die beiden ersten Ableitungen von $\lambda_n^j(\varkappa)$ für $\varkappa = 0$. Es sei $F\left(\varkappa, \lambda_n^j(\varkappa)\right) = 0$ die Gleichung, der $\lambda_n^j(\varkappa)$ genügen muß. Wir setzen

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial F}{\partial \varkappa} = F_\varkappa, \qquad \frac{\partial F}{\partial\left(\lambda_n^j(\varkappa)\right)} = F_\lambda, \\ &\frac{\partial^2 F}{\partial \varkappa^2} = F_{\varkappa\varkappa}, \qquad \frac{\partial^2 F}{\partial_\varkappa \partial\left(\lambda_n^j(\varkappa)\right)} = F_{\varkappa\lambda}, \qquad \frac{\partial^2 F}{\partial\left(\lambda_n^j(\varkappa)\right)^2} = F_{\lambda\lambda}. \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

Dann wird

$$\frac{d\,\lambda_n^j(\varkappa)}{d\varkappa} = -\frac{F_\varkappa}{F_\lambda}, \tag{30}$$

$$\frac{d^2\left(\lambda_n^j(\varkappa)\right)}{d\varkappa^2} = -\frac{F_{\varkappa\varkappa} + 2F_{\varkappa\lambda}\dfrac{d\left(\lambda_n^j(\varkappa)\right)}{d\varkappa} + F_{\lambda\lambda}\left(\dfrac{d\left(\lambda_n^j(\varkappa)\right)}{d\varkappa}\right)^2}{F_\lambda}. \tag{31}$$

Die so berechneten Werte und Ableitungen werden für $j = 5, 6, 7, 8$ in den Tabellen 1 bis 4 angegeben. In der zweiten Spalte steht die Bezeichnung der Matrix ($[a]$, $[b]$, $[c]$, $[a, b, c]$), deren Eigenwerte in der betreffenden Zeile angegeben werden[1]). Unter jeder Tabelle stehen die vier Säkular-

[1]) In welcher Reihenfolge die Eigenwerte von $[a]$, $[b]$, $[c]$ und $[a, b, c]$ aufeinanderfolgen, ergibt sich, wenn man, wie das im Beweise von Satz 2 geschah, die Grenzfläche $k = 1$ und $k = -1$ untersucht.

Tabelle 1. $j = 5$.

n		$\lambda_n^5(-1)$	$\lambda_n'^5(-1)$	$\lambda_n''^5(-1)$	$\lambda_n^5(0)$	$\lambda_n'^5(0)$	$\lambda_n''^5(0)$	$\lambda_n^5(1)$	$\lambda_n'^5(1)$	$\lambda_n''^5(1)$
5	[c]	20	2,5	0,704	22,9880	3,7016	2,1982	30	15	26,25
4	[b]	20	2,5	0,704	22,9782	3,6364	1,8186	28	7	5,25
3	[a]	2	7	2,25	10,7260	11,5701	9,3372	28	22	5,25
2	[a, b, c]	2	7	2,25	10,3920	10	3,4642	22	13	2,25
1	[c]	— 12	10,5	4,546	2,7375	19,7285	7,1394	22	13	— 24
0	[b]	— 12	10,5	4,546	0	12,7273	0	12	10,5	— 4,546

$$[a]\ \lambda^3 - \lambda^2(35x + 15) + \lambda(259x^2 - 510x - 213) - 225x^3 + 3375x^2 + 4245x - 675 = 0,$$

$$[b]\ \lambda^3 - 20x\lambda^2 + \lambda(64x^2 - 528) - 6702x = 0,$$

$$[c]\ \lambda^3 - \lambda^2(35x - 15) + \lambda(259x^2 + 510x - 213) - 225x^3 - 3375x^2 + 4245x + 675 = 0,$$

$$[a, b, c]\ \lambda^2 - 20x\lambda + 64x^2 - 108 = 0.$$

Tabelle 2. $j = 6$.

n		$\lambda_n^6(-1)$	$\lambda_n'^6(-1)$	$\lambda_n''^6(-1)$	$\lambda_n^6(0)$	$\lambda_n'^6(0)$	$\lambda_n''^6(0)$	$\lambda_n^6(1)$	$\lambda_n'^6(1)$	$\lambda_n''^6(1)$
6	[a, b, c]	30	3	0,825	33,5678	4,3776	2,4177	42	21	52,5
5	[a]	30	3	0,825	33,5650	4,3607	2,2813	40	10	11,25
4	[b]	8	8,5	2,578	18,3303	13,1429	9,2631	40	31	11,25
3	[c]	8	8,5	2,578	18,2270	12,5095	5,8253	34	19	5,625
2	[a, b, c]	— 10	13	4,8	7,014 35	23,6214	17,6945	34	19	— 46,875
1	[a]	— 10	13	4,8	5,6624	18,1295	3,5436	24	16,5	— 8,672
0	[b]	— 24	16,5	8,672	0	29,7143	0	24	16,5	— 8,672

$$[a]\ \lambda^3 - \lambda^2(35x + 21) + \lambda(259x^2 + 714x - 525) - 225x^3 - 4725x^2 + 9165x + 3465 = 0,$$

$$[b]\ \lambda^3 - 56x\lambda^2 + \lambda(784x^2 - 336) - 2304x^3 + 9984x = 0,$$

$$[c]\ \lambda^3 - \lambda^2(35x - 21) + \lambda(259x^2 - 714x - 525) - 225x^3 + 4725x^2 + 9165x - 3465 = 0,$$

$$[a, b, c]\ \lambda^4 - 56x\lambda^3 + \lambda^2(784x^2 - 1176) - \lambda(2304x^3 - 53664x) - 483840x^2 + 55440 = 0.$$

Tabelle 3. $j = 7$.

n		$\lambda_n^7(-1)$	$\lambda_n'^7(-1)$	$\lambda_n''^7(-1)$	$\lambda_n^7(0)$	$\lambda_n'^7(0)$	$\lambda_n''^7(0)$	$\lambda_n^7(1)$	$\lambda_n'^7(1)$	$\lambda_n''^7(1)$
7	[c]	42	3,5	0,9479	46,1512	5,0749	2,7112	56	28	94,5
6	[b]	42	3,5	0,9479	46,1506	5,0702	2,6706	54	13,5	21,156 25
5	[a]	16	10	2,925	28,0276	14,9885	9,1998	54	41,5	21,156 25
4	[a, b, c]	16	10	2,925	28	14,7755	7,7111	48	26	11,4583
3	[c]	— 6	15,5	5,2396	13,4161	25,9615	22,4992	48	26	— 83,0417
2	[b]	— 6	15,5	5,2396	12,8887	22,9297	8,4776	38	23,5	— 14,9687
1	[a]	— 24	20	8,5333	3,5395	37,9750	16,0101	38	23,5	— 14,9687
0	[a, b, c]	— 24	20	8,5333	0	26,4490	0	24	20	— 8,5333

$$[a]\ \lambda^4 - \lambda^3(84x - 28) + \lambda^2(1994x^2 - 2324 - 1162) - \lambda(12916x^3 - 52948x^2 - 70660x + 13636) + 11025x^4 - 308700x^3 - 847098x^2 + 566244x + 61425 = 0,$$

$$[b]\ \lambda^4 - 56x\lambda^3 + \lambda^2(784x^2 - 2296) - \lambda(2304x^3 - 99360x) - 870912x^2 + 353808 = 0,$$

$$[c]\ \lambda^4 - \lambda^3(84x + 28) + \lambda^2(1994x^2 + 2324x - 1162) - \lambda(12916x^3 + 52948x^2 - 70660x - 13636) + 11025x^4 + 308700x^3 - 847098x^2 - 566244x + 61425 = 0,$$

$$[a, b, c]\ \lambda^3 - 56x\lambda^2 + \lambda(784x^2 - 784) - 2304x^3 + 20736x = 0.$$

Tabelle 4. $j = 8$.

n		$\lambda_n^8(-1)$	$\dot\lambda_n^8(-1)$	$\ddot\lambda_n^8(-1)$	$\lambda_n^8(0)$	$\dot\lambda_n^8(0)$	$\ddot\lambda_n^8(0)$	$\lambda_n^8(1)$	$\dot\lambda_n^8(1)$	$\ddot\lambda_n^8(1)$
8	$[a,b,c]$	56	4	1,071 4	60,735 65	5,777 1	3,043 3	72	36	157,5
7	$[a]$	56	4	1,071 4	60,735 6	5,776 3	3,032 5	70	17,5	72,1875
6	$[b]$	26	11,5	3,281 25	39,759 9	16,993 4	9,678 1	70	53,5	72,1875
5	$[c]$	26	11,5	3,281 25	39,753 3	16,929 7	9,135 65	64	34	20,625
4	$[a,b,c]$	0	18	1,453 6	22,072 7	28,377 2	21,406 6	64	34	- 136,875
3	$[a]$	0	18	1,453 6	21,899 0	27,101 05	13,170 25	54	31,5	- 60
2	$[b]$	— 22	23,5	8,906 2	8,668 7	43,006 5	35,628 5	54	31,5	- 60
1	$[c]$	— 22	23,5	8,906 2	6,881 2	34,196 3	7,067 1	40	28	- 18,1
0	$[a,b,c]$	— 40	28	18,1	0	51,692 3	0	40	28	- 18,1

$[a]$ $\lambda^4 - \lambda^3(84\varkappa + 36) + \lambda^2(1979\varkappa^2 + 2988\varkappa - 2250) - \lambda(12916\varkappa^3 + 68076\varkappa^2 - 127620\varkappa - 39420) + 11025\varkappa^4 + 396900\varkappa^3 - 1445930\varkappa^2 - 1477980\varkappa + 363825 = 0,$

$[b]$ $\lambda^4 - 120\varkappa\lambda^3 + \lambda^2(4368\varkappa^2 - 1656) - \lambda(52480\varkappa^3 - 138528\varkappa) + 147456\varkappa^4 - 2428416\varkappa^2 + 118800 = 0,$

$[c]$ $\lambda^4 - \lambda^3(84\varkappa - 36) + \lambda^2(1974\varkappa^2 - 2988\varkappa - 2250) - \lambda(12916\varkappa^3 - 68076\varkappa^2 - 127620\varkappa + 39420) + 11025\varkappa^4 - 396900\varkappa^3 - 1445930\varkappa^2 + 1477980\varkappa + 363825 = 0,$

$[a,b,c]$ $\lambda^5 - 120\varkappa\lambda^4 + \lambda^3(4368\varkappa^2 - 4176) - \lambda^2(52480\varkappa^3 - 430848\varkappa) + \lambda(147456\varkappa^4 - 12266496\varkappa^2 + 179712) + 92897280\varkappa^3 - 92897280\varkappa = 0.$

Tabelle 5. $j = 5$.

n	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8
5	22,9880	3,7016	1,0991	0,3031	0,3356	1,0207	1,3491	— 0,3862	- 0,4097
4	22,9782	3,6364	0,9093	0,3437	0,1188	0,0285	— 0,0033	— 0,0085	- 0,0032
3	10,7260	11,5701	4,6686	2,4147	- 0,0806	— 1,2897	— 0,4987	0,3049	0,1847
2 [1])	10,3920	10	1,7321	0	- 0,1421	0	0,0198	0	- 0,0018
1	2,7375	19,7285	3,5697	-2,7509	- 0,3812	- 0,0588	— 1,5216	0,0811	0,5957
0	0	12,7273	0	-0,6877	0	- 0,0566	0	0,0170	0

Tabelle 6. $j = 6$.

n	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8
6	33,5678	4,3776	1,2039	- 0,1531	— 0,3107	2,1734	2,2385	— 0,3979	- 0,6995
5	33,5650	4,3607	1,1407	0,5069	0,2551	0,1540	0,0577	— 0,0216	- 0,0185
4	18,3303	13,1429	4,6315	3,9570	2,7067	— 1,2178	— 2,2541	0,1179	0,5856
3	18,2270	12,5095	2,9126	0,6307	— 0,1184	— 0,1649	— 0,0341	0,0247	0,0129
2	7,0144	23,6214	8,8473	0,1561	— 4,1330	— 2,1764	0,1665	0,3989	0,1048
1	5,6624	18,1295	1,7718	- 1,1368	— 0,3756	0,0100	— 0.0889	— 0,0027	0,0303
0	0	29,7143	0	2,0856	0	— 7,5641	0	— 0,2358	0

gleichungen $F(\varkappa, \lambda) = 0$, die zu $[a]$, $[b]$, $[c]$, $[a, b, c]$ gehören. Es wurden nur die $\lambda_n^j(\varkappa)$ mit $n \geqq 0$ angegeben, da sich die übrigen aus Satz 3 ergeben. Für $d\left(\lambda_n^j(\varkappa)\right)/d\varkappa$ und $d^2\left(\lambda_n^j(\varkappa)\right)/d\varkappa^2$ steht $\dot\lambda_n^j(\varkappa)$ und $\ddot\lambda_n^j(\varkappa)$.

[1]) Für jedes $j = 5$, $n = 2$ ist die Näherungsformel eigentlich überflüssig, denn hier hat man eine Gleichung zweiten Grades, die man sofort auflösen kann.

Auf diese Weise ist das Verhalten der Funktionen $\lambda_n^j(\varkappa)$ in der Umgebung der Stellen $\varkappa = -1, 0, 1$ gegeben. Man kann nun versuchen, die Funktion für die übrigen Werte von $\varkappa$ durch Interpolation zu gewinnen. Zu diesem Zwecke kann man etwa

$$\lambda_n^j(\varkappa) \approx \sum_{r=0}^{8} a_r \varkappa^r \tag{32}$$

setzen, wobei die acht Koeffizienten so zu bestimmen sind, daß die rechte Seite von (32) für $\varkappa = -1, 0, 1$ die richtigen Werte und die richtigen ersten und zweiten Ableitungen besitzt. Für $j = 5$ und $j = 6$ gibt dieses Verfahren befriedigende Resultate. Für $j = 5$ ist nämlich die Ungenauigkeit der Näherungsformel (32) kleiner als $^1/_2\,^0/_{00}$, während für $j = 6$ der Fehler höchstens $2\,^0/_{00}$ beträgt. Die Koeffizienten a_r sind in den Tabellen 5 und 6 angegeben.

Für $j = 7$ und $j = 8$ geht die Interpolation weniger gut. Für die höchsten und tiefsten Eigenwerte ergibt (32) sogar eine Überschneidung. In der Tat kommen sich ja je zwei Eigenwerte sehr nahe und nur in der Nähe von $\varkappa = 1$ bzw. $\varkappa = -1$ weichen sie voneinander stärker ab. Es ist leicht zu sehen, daß man dieses Verhalten des weitgehenden Parallellaufens und schließlichen Abbiegens mit dem Polynomansatz (32) nicht gut darstellen kann. Für höhere Werte von j wird die Abhängigkeit der Eigenwerte von j wohl noch schlechter durch einfache Interpolationsformeln darstellbar sein. Da hier auch die algebraische Behandlung immer schwieriger wird, muß man in diesen Fällen wohl zu anderen Methoden greifen[1]).

Herrn Prof. Born und Herrn Dr. Teller bin ich für Anregung zu der vorliegenden Arbeit und wertvolle Ratschläge bei ihrer Ausführung, wie auch für reiche wissenschaftliche Förderung während meines Aufenthalts in Göttingen zu größtem Dank verpflichtet.

Göttingen, Institut für theoretische Physik.

---

[1]) In der zweiten Arbeit von Kramers und Ittmann (l. c.) wurde z. B. die Kramers-Wentzel-Brillouin-Methode für hohe Werte von j mit Erfolg angewendet.

Der Entladungsmechanismus im Geiger-Müllerschen Zählrohr und sein Zusammenhang mit Eigenschaften der normalen Glimmentladung[1]).

Von **Werner Schulze** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Juli 1932.)

Es wird gezeigt, daß für das richtige Arbeiten eines Geiger-Müllerschen Zählrohres eine spezielle Oberflächenbehandlung der Elektroden nicht erforderlich ist. Ist der Zählerdraht Anode, so ist in einem gewissen Spannungsbereich Zündverzug vorhanden, d. h. die Entladung zündet nur unter der Wirkung ionisierender Strahlung. Ist der Draht Kathode, so ist ein solcher Spannungsbereich nicht vorhanden. Bei Füllung mit unedlem Gas reißt in beiden Fällen jede gezündete Entladung sofort wieder ab, in reinem Neon und Helium bildet sich eine stationäre Dauerentladung. Das Abreißen der Einzelentladung ist unabhängig von der Elektrodenanordnung und wird untersucht an ebenen, parallelen Elektroden (diskontinuierliche Glimmentladung). Es zeigt sich, daß unterhalb einer bestimmten Stromgrenze eine stationäre Glimmentladung prinzipiell nicht existenzfähig ist. Es tritt dann entweder eine stationäre Townsendentladung oder eine diskontinuierliche Glimmentladung auf. Als wesentlich für letztere erweist sich der Unterschied zwischen Zündspannung und Kathodenfall und die Eigenkapazität der Elektrodenanordnung.

Einleitung. Über den Entladungsmechanismus in Geiger-Müllerschen Zählrohren sind in der Literatur eine Reihe Ansichten geäußert worden, die sich zum Teil stark widersprechen. Bei Beginn dieser Arbeit schienen selbst die experimentellen Ergebnisse nicht eindeutig zu sein, vor allem in der Frage, ob Zählrohre mit blanken, nicht präparierten Drähten Zähleigenschaften besitzen oder nicht.

Es interessiert in erster Linie die Frage, warum die durch Einstrahlung in das Zählrohr ausgelöste Entladung sofort wieder abreißt. Eine zusammenfassende Gegenüberstellung der verschiedenen, bisher dazu geäußerten Theorien gibt F. Burger-Scheidlin in einer neueren Arbeit[2]). Es sei daher erlaubt, an dieser Stelle auf eine nochmalige ausführliche Zusammenstellung zu verzichten; in aller Kürze sei hier nur folgendes gesagt:

Kutzner[3]) und Geiger[4]) sehen in einer Schicht hohen Widerstandes auf den Elektroden die Ursache für das Abreißen der Entladung; Kniep-

---

[1]) Dissertation Technische Hochschule Berlin. — Über einen Teil der Ergebnisse dieser Arbeit wurde bereits in den Naturwiss. **20**, 315, 1932, zusammenfassend berichtet.

[2]) F. Burger-Scheidlin, Ann. d. Phys. **12**, 283, 1932.

[3]) W. Kutzner, ZS. f. Phys. **23**, 117, 1924.

[4]) H. Geiger, ebenda **24**, 7, 1924.

kamp[1]) setzt den Vorgang im Zähler in Parallele zum Löschvorgang bei der lichtempfindlichen Glimmlampe, andere Autoren machen entweder an den Elektroden adsorbierte Gasschichten [Curtiss[2]), Bosch und Klumb[3])] für das Verlöschen verantwortlich, oder sie erklären es durch spezielle, äußerst komplizierte Annahmen über die Wirkung der positiven Ladungsträger [Emeléus[4])] oder durch besondere Eigentümlichkeiten der Koronaentladung [Wulf[5]), Taylor[6])].

Ziel der Arbeit. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, den Entladungsmechanismus im Zählrohr zu untersuchen und ihn, wenn möglich, in die allgemeinen, bekannten Erscheinungen bei Gasentladungen einzuordnen. Zunächst galt es, einwandfrei zu entscheiden, ob die Oberflächenbeschaffen-

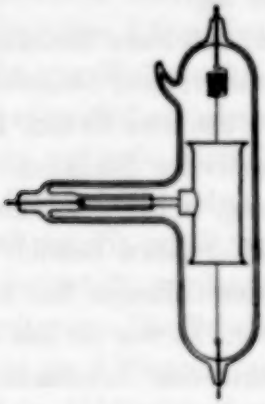


Fig. 1.

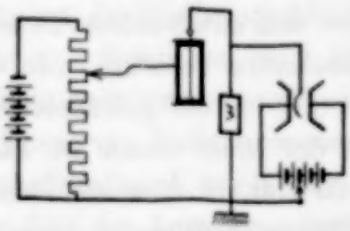


Fig. 2.

heit und die Form der Elektroden für die Zähleigenschaften, insbesondere für das Verlöschen einer eingeleiteten Entladung im Zählrohr prinzipiell von Einfluß sind; es kam also nicht darauf an, Zählrohre hinsichtlich ihrer Eignung zu bestimmten Meßzwecken zu untersuchen.

Versuchsanordnung. Um im Entladungsraum wirklich einwandfreie Bedingungen zu erhalten, wurden für die ersten Untersuchungen Zählrohre benutzt, die vollständig in Glas eingeschlossen waren (Fig. 1). Vor dem Einfüllen des Gases konnten sie durch Ausheizen und Auspumpen weitgehend entgast und gereinigt werden. Die eine Elektrode war ein Kupferrohr, dessen Enden aufgerundet waren, um die Verzerrung des elektrischen Feldes

[1]) H. Kniepkamp, Phys. ZS. **30**, 237, 1929.
[2]) L. F. Curtiss, Scient. Monthly **27**, 398, 1928; Bur. of Stand. Journ. of Res. **4**, 601, 1930, Nr. 5; **5**, 115, 1930, Nr. 1.
[3]) C. Bosch u. H. Klumb. Die Naturwissensch. **18**, 1098, 1930.
[4]) K. G. Emeléus, Proc. Cambridge Phil. Soc. **22**, 676, 1925, Nr. 5.
[5]) Th. Wulf, Phys. ZS. **26**, 382, 1925.
[6]) J. Taylor, Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 251, 1928, Nr. 2.

durch den Rand des Rohres zu verringern; die andere Elektrode war ein Draht aus Wolfram, Eisen oder Kupfer von 0,1 bis 0,2 mm Durchmesser. Er wurde durch eine Wolframfeder gespannt und konnte, da er an beiden Enden mit Hilfe zweier Durchschmelzungen herausgeführt war, elektrisch im Vakuum geglüht, durch Erhitzen in reduzierender Atmosphäre von allen Oxydschichten befreit werden. Betrieben wurden die Zähler in der üblichen Schaltung (Fig. 2). Der Vorwiderstand W hatte die Größe $2 \cdot 10^9$ Ohm. Als Spannungsquelle diente eine Akkumulatorenbatterie; mittels eines Potentiometers konnte die am Zählrohr liegende Spannung geregelt werden. Die einzelnen Entladungsstöße im Zählrohr wurden mittels eines Einfadenelektrometers (Spindler u. Hoyer-Göttingen) beobachtet, das parallel dem Vorschaltwiderstand lag.

Versuchsergebnisse. Die Versuche zeigten, daß diese Entladungsrohre, die mit trockener Luft, reinem Wasserstoff oder reinem Sauerstoff gefüllt waren, bei den untersuchten Drucken von 10 bis etwa 60 mm Hg immer Zähleigenschaften besaßen; jede einmal eingeleitete Entladung verlosch sofort wieder. In der gebräuchlichen Schaltung, in der die Rohrelektrode Kathode, der Draht Anode ist, hatten die Zähler einen Bereich von etwa 50 bis 100 Volt, in dem die Zahl der Einzelentladungen bei konstanter äußerer Einstrahlung spannungsunabhängig war. Es war für das Verhalten des Entladungsrohres gleichgültig, wie die Elektroden vorbehandelt waren, ob sie durch Erhitzen bei bestem Vakuum entgast waren oder nicht, ob sie oxydiert waren oder blank. Selbst eine im fertigen Rohr in Wasserstoffatmosphäre durch Erhitzen oder durch kräftige Gasentladung vorgenommene Reduktion der Elektroden vermochte nicht, das Rohr hinsichtlich seiner Zähleigenschaften prinzipiell zu beeinflussen. Geprüft wurden die Rohre entweder mittels des natürlichen Effektes, der im wesentlichen von der Höhenstrahlung herrührt, oder sie wurden mit der γ-Strahlung eines in Glas eingeschmolzenen radioaktiven Präparates von 0,17 mg Radiumäquivalent aus geeigneter Entfernung bestrahlt. Auch das Licht einer Kohlenbogenlampe, das durch die Glaskuppe auf die Innenwand des Kupferrohres fiel, ließ das Zählrohr ansprechen. Bei unmittelbarer Annäherung des Präparats an das Zählrohr stieg die Zahl der Einzelentladungen so stark, daß der Elektrometerfaden den einzelnen Spannungsstößen nicht mehr folgen konnte; sein Bild erschien unscharf bei einem Spannungswert, der klein gegen die Gesamtspannung war; es zeigt dies, daß trotz der hohen Zahl der Entladungen, die Größenordnung mag 100 pro Sekunde gewesen sein, jede Entladung sicher wieder verlosch. Wenn sich nämlich irgendwann dabei auch nur für kurze Zeit eine Dauerentladung ausgebildet hätte, wäre der

Faden des Elektrometers bei der eingestellten Empfindlichkeit von wenigen Volt pro Skalenteil aus dem Gesichtsfeld ausgewandert und an der Schneide hängen geblieben, da im Falle einer solchen Dauerentladung ein großer Bruchteil der Zählspannung, also mehrere 100 Volt an dem Vorwiderstand, damit auch am Elektrometer liegen. Diese Erscheinung trat immer dann auf, wenn infolge übermäßig gesteigerter Spannung am Zählrohr oder bei zu kleinem Vorwiderstand eine Dauerentladung einsetzte. Wurde das radioaktive Präparat wieder aus der unmittelbaren Nähe des Zählers entfernt, so war die Zahl der Entladungen wieder wie vorher, Empfindlichkeit, Zählspannungsbereich usw. hatten sich nicht merklich geändert. Als Beispiel seien die Ergebnisse bei einem Zähler oben beschriebener Bauart angeführt. Die Rohrelektrode bestand aus vakuumgeschmolzenem Kupfer von 1 mm Wandstärke; ihre Länge betrug 50 mm, ihr Durchmesser 10 mm. Der Zählerdraht war Wolfram 0,2 mm Durchmesser. Das Rohr wurde vor dem Füllen bei etwa 400° ausgeheizt und evakuiert, der Wolframdraht elektrisch im Vakuum auf helle Weißglut gebracht und damit von einer etwa vorhandenen Oxydschicht befreit. Das erkaltete Rohr wurde mit reinem Sauerstoff von 43 mm Hg gefüllt, der durch Erhitzen von Kaliumpermanganat im Vakuum dargestellt worden war. Quecksilberdampf wurde mit flüssiger Luft ausgefroren. Die Tabelle 1 gibt die Zahl der Ausschläge des Elektrometerfadens in 2 Minuten, verursacht durch natürlichen Effekt (Höhenstrahlung) in Abhängigkeit von der Spannung wieder; der Vorwiderstand betrug wieder $2 \cdot 10^9$ Ohm.

Tabelle 1.

Volt	1090	1100	1110	1120	1130	1140	1150	1180	1202	1222	1232	1242	1252	1252	1262	1272	1282	1282
n/2 min.	14	19	24	25	31	35	35	33	34	37	35	34	50	40	37	35	42	48

In dem Spannungsbereich von etwa 1150 bis 1270 Volt ist also die Zahl der Ausschläge innerhalb der Fehlergrenzen konstant. Analoge Ergebnisse wurden bei Füllung mit trockener Luft oder reinem Wasserstoff bei verschiedenen Drucken erhalten, auch mit Drähten aus blankem Eisen oder Kupfer.

Polt man das Zählrohr um, d. h. macht man den Draht zur Kathode, die Rohrelektrode zur Anode, so treten ebenfalls bei dem benutzten Vorwiderstand disruptive, zeitlich unregelmäßig verteilte Entladungsstöße auf; ihre Zahl ist im Gegensatz zu oben stark abhängig von der Spannung und ändert sich mitunter auch zeitlich, wenn alle äußeren Bedingungen unverändert bleiben; ein breiter Zählspannungsbereich ist also nicht vor-

handen[1]). Bei konstanter Spannung konnte die Entladungszahl durch γ-Bestrahlung erhöht werden; das Zählrohr zeigte also auch in dieser Schaltung prinzipiell Zähleigenschaften.

Anders verhielt sich die Entladung, wenn das Füllgas reines Edelgas, ein Gemisch aus Neon und Helium war. In Übereinstimmung mit den Versuchen von Bosch und Klumb[2]) in reinem Helium verlosch hier eine einmal eingeleitete Entladung nicht wieder, sondern brannte als stabile Dauerentladung weiter. War wieder die Rohrelektrode Kathode, so erfolgte das Einsetzen der Entladung nicht sofort bei Anlegen der Spannung, sondern erst nach einer gewissen Verzögerungszeit, die von Versuch zu Versuch verschieden und im Mittel etwa gleich der Zeit war, nach der im Zähler, wenn er mit unedlem Gas gefüllt war, der erste Entladungsstoß einsetzte. Dieser Zündverzug konnte, wie zu erwarten, durch γ-Bestrahlung auch im Edelgas herabgesetzt bzw. bei genügender Intensität der Strahlung zum Verschwinden gebracht werden. Wurde das Edelgas etwas durch unedle Beimengungen verunreinigt, z. B. dadurch, daß der vorher nicht durch Glühen entgaste Zählerdraht im mit reinem Edelgas gefüllten Zähler geglüht wurde, so zeigten sich, ähnlich wie bei Bosch und Klumb, disruptive Entladungen, das Rohr konnte wieder als Zähler betrieben werden. Wurde im Kontrollversuch ein vorher gut entgaster Wolframdraht im mit Edelgas gefüllten Zähler geglüht, so wurde dadurch das Auftreten einer Dauerentladung nicht vermieden.

Zusammenfassung der bisherigen Versuchsergebnisse. Diese Versuche zeigen, daß die im Zählrohr stattfindende Entladung in unedlen Gasen die Eigenschaft hat, bei genügend hohem Vorschaltwiderstand nach erfolgter Zündung sofort wieder abzureißen; dieses Verhalten ist nicht davon abhängig, wie das Elektrodenmaterial beschaffen ist, ob die Elektroden blank oder oxydiert oder mit irgendeiner Lackschicht überzogen sind. Weiterhin ist augenscheinlich die Form der Elektroden auf das Verlöschen der Entladung ohne Einfluß; es ist gleichgültig, ob die Kathode eine große, die Anode eine kleine Oberfläche hat oder umgekehrt. Es kommt also gar nicht darauf an, ob das elektrische Feld sich unmittelbar an der Anode oder an der Kathode konzentriert. Wie hiernach nicht anders zu erwarten, zeigten auch Entladungsrohre mit ebenen, parallelen Elektroden, zwischen denen im Augenblick der Zündung ein homogenes elektrisches Feld herrscht, in unedlen Gasen diskontinuierliche Entladungen.

---

[1]) J. N. Hummel, ZS. f. Phys. **76**, 496, 1932.
[2]) C. Bosch u. H. Klumb, Die Naturwissensch. **18**, 1098, 1930.

Im Gegensatz dazu spielt die Gasart eine wesentliche Rolle: In trockner Luft, reinem Wasserstoff oder Sauerstoff, d. h. in unedlen Gasen oder in Edelgasen mit unedlen Beimischungen, verlischt eine Entladung sehr kurze Zeit nach der Zündung, während in reinem Helium oder in reinem Neon-Heliumgemisch eine eingeleitete Entladung stabil weiterbrennt. Für die Eigenschaften des Zählrohres, die es zu Meßzwecken geeignet machen, ist die Form und Anordnung der Elektroden wichtig. Bei ausgedehnter Kathode und kleiner Anode ist in einem breiten Spannungsbereich die Zahl der Entladungen bei demselben Rohr nur abhängig von der Intensität der Bestrahlung, nicht von der Spannung, während in dem Fall, in dem die Anode nicht mehr genügend klein gegen die Kathode ist, also z. B. der Zählerdraht sehr dick gewählt wird [H. Geiger[1])] oder gar der Draht Kathode, das Rohr Anode ist, die Ausschlagszahl spannungsabhängig ist. Strahlungsmessungen können bei einer solchen Anordnung nur bei sorgfältig eingestellter und konstant gehaltener Spannung gemacht werden.

Es sind also ganz allgemein zwei voneinander unabhängige Bedingungen, die bei einem Zählrohr, das zur Messung irgendeiner ionisierenden Strahlung dienen soll, erfüllt sein müssen:

Es muß genügend großer Zündverzug vorhanden sein, d. h. die Entladung darf, trotz zur Zündung ausreichender Spannung ausschließlich durch die Wirkung der ionisierenden Strahlung, nicht spontan von sich aus zünden.

Jede gezündete Entladung muß sofort wieder abreißen, damit der Zähler wieder in Bereitschaft ist, erneut anzusprechen.

Im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit ist untersucht worden, aus welchen Ursachen und unter welchen Bedingungen ganz allgemein Entladungen die Eigenschaft haben, nach erfolgter Zündung sofort wieder abzureißen. Bei diesen Versuchen war meistens infolge der gewählten Form der Elektroden und der Höhe der Spannung im Entladungskreise die erste Bedingung nicht erfüllt, d. h. es war kein wesentlicher Zündverzug vorhanden, so daß die Entladungen, wenn sie nicht stabil waren, nach erfolgtem Verlöschen gleich wieder zündeten usw., d. h. mehr oder weniger regelmäßige Intermittenzen zeigten.

Versuche an Rohren mit ebenen, parallelen Plattenelektroden. Bei den weiteren Untersuchungen über die disruptiven Entladungen wurden, um die Erscheinungen in übersichtlicherer Weise studieren zu können, als es bei der speziellen Elektrodenanordnung im Zählrohr oder Spitzenzähler möglich

[1]) H. Geiger, ZS. f. Phys. **24**, 7, 1924.

ist, Entladungsrohre mit ebenen, kreisförmigen parallelen Elektroden verwandt. Bei den nächsten Versuchen waren die Elektroden des Versuchsrohres Scheiben aus vakuumgeschmolzenem Kupfer von 5 cm Durchmesser und 1 cm Abstand. Vor jedesmaligem Einfüllen des zu untersuchenden Gases wurde wieder das ganze Rohr bei etwa 400° ausgeheizt und evakuiert. Außerdem wurden die Elektroden durch Hochfrequenzheizung bei heller Rotglut gründlich entgast. Diente Wasserstoff als Füllgas, so wurde er durch ein elektrisch geheiztes Palladiumrohr, das von Wasserstoff von Atmosphärendruck umspült war, eingelassen. Edelgas, Neon-Heliumgemisch, später auch reines Helium, wurden mit in flüssiger Luft gekühlter Absorptionskohle gereinigt. Um sicher entscheiden zu können, wie die zu untersuchende Entladung sich verhält, wurde nicht, wie in der Zählrohrschaltung, die Spannung am Vorschaltwiderstand mit dem Elektrometer gemessen, sondern statisch direkt an der Gasstrecke selbst. Als Instrument diente ein Hochspannungselektrometer nach Wulf[1]); es hat für diese Zwecke den Vorzug, daß die Trägheit des anzeigenden Teils, des Fadens, sehr gering ist, so daß auch noch sehr kurz dauernde Spannungsänderungen an der Gasstrecke, also z. B. Diskontinuitäten sehr kurzer Dauer als solche erkannt werden können. Außerdem kann der Meßbereich des Elektrometers bequem in weiten Grenzen den zu messenden Spannungen angepaßt werden; die Empfindlichkeit ist regelbar etwa von 5 Volt pro Skalenteil bis fast 100 Volt pro Skalenteil im schwach gekrümmten Teil der an sich quadratischen Eichkurve.

Wie nach dem Ergebnis der Versuche mit den Rohren mit zählerartiger Elektrodenanordnung zu erwarten war, zeigten sich auch bei den ebenen, gleichartigen Elektroden die analogen Erscheinungen: bei Füllung mit Wasserstoff von einigen Zentimeter Hg war bei genügend hohem Vorschaltwiderstand die Entladung diskontinuierlich, in reinem Neon-Heliumgemisch wieder stabil, unabhängig von der Elektrodenvorbehandlung. Das Auftreten solcher diskontinuierlicher, intermittierender Entladungsformen ist lange bekannt und sehr häufig untersucht worden [vgl. z. B. den zusammenfassenden Bericht von G. Valle[2])]. Die Schaltung, in der solche Intermittenzen untersucht werden, meist als Blinkschaltung bezeichnet, ist grundsätzlich identisch mit der Schaltung, in der Zählrohre oder Spitzenzähler betrieben werden, nur daß in der Blinkschaltung der Gasstrecke mitunter noch ein Kondensator parallel geschaltet wird, der, solange kein

[1]) Th. Wulf, Phys. ZS. **31**, 315, 1930.
[2]) G. Valle, ebenda **27**, 473, 1926.

Zündverzug vorhanden ist, zusammen mit der Elektrodenkapazität die Frequenz der diskontinuierlichen Entladung bestimmt.

Zur Erklärung des Auftretens von Diskontinuitäten in der Gasentladung dienten allgemein die von W. Kaufmann[1]) eingeführten, später von anderen [Simon[2]), Wagner[3]), Barkhausen[4]), Dällenbach[5])] vervollkommneten Stabilitätsbetrachtungen. Dabei wird eine, in einem elektrischen Stromkreis befindliche Gasentladungsstrecke durch ihre Charakteristik in die Stabilitätsberechnungen eingeführt, d. h. durch den funktionellen Zusammenhang zwischen der an den Elektroden liegenden Spannung e und dem durch die Entladung fließenden Strom i; der Entladungsmechanismus selbst wird in keiner Weise in Betracht gezogen. Das Ergebnis der Kaufmannschen Stabilitätsbetrachtungen ist, daß eine Gasentladung, die mit einem Vorwiderstand W in Serie an einer Spannungsquelle liegt, dann instabil ist, also z. B. Intermittenzen zeigt, wenn bei dem betrachteten Zustand der Strom i und die Spannung e einem Punkte im fallenden Teil der Charakteristik der Gasentladung entsprechen, d. h. also wenn in diesem Zustandspunkte

$$\frac{de}{di} < 0$$

ist und wenn außerdem

$$\left|\frac{de}{di}\right| > W$$

ist.

Es lag nahe, zu versuchen, die Ergebnisse der oben beschriebenen Versuche, nämlich das Vorhandensein einer diskontinuierlichen Entladung bei unedlen Gasen und Edelgasen mit unedlen Beimischungen und die Stabilität der Entladung bei reinen Edelgasen unter sonst gleichen Bedingungen mit Hilfe der Stabilitätstheorie zu erklären. Dazu war es notwendig, vor allem über den genauen Verlauf der Charakteristik der Entladung Klarheit zu gewinnen. Nach Angaben von Geffcken[6]) ist die günstigste Methode, solche Entladungscharakteristiken aufzunehmen, die Anwendung einer Glühkathodenröhre an Stelle des Vorwiderstandes. Bei genügend hoher Spannung bestimmt der Sättigungsstrom der Elektronen-

[1]) W. Kaufmann, Ann. d. Phys. **2**, 158, 1900.
[2]) H. Th. Simon, Phys. ZS. **6**, 297, 1905.
[3]) K. W. Wagner, Der Lichtbogen als Wechselstromerzeuger. S. Hirzel 1910.
[4]) H. Barkhausen, Phys. ZS. **27**, 43, 1926.
[5]) W. Dällenbach, ebenda **27**, 101, 448, 1926.
[6]) H. Geffcken, Phys. ZS. **26**, 241, 1925.

röhre den durch die Entladung fließenden Strom, so daß man diesen durch einfache Regelung der Heizung der Glühkathode in weiten Grenzen verändern kann. Da sich im Sättigungsgebiet der Elektronenstrom nur sehr wenig mit der Spannung ändert, also der Wert de/di für das Glühkathodenrohr sehr groß ist, stellt es im Sinne der Stabilitätstheorie bei voller Sättigung einen sehr hohen Widerstand dar; man sollte daher annehmen, daß man auf Grund der einfachen Kaufmannschen Stabilitätsbedingungen mit einem solchen Vorschaltrohr in der Lage ist, jeden Punkt einer Gasentladungscharakteristik auch im fallenden Teil aufnehmen zu können.

Vorversuche zeigten, daß die im Handel leicht erhältlichen Verstärkerröhren wegen ihrer geringen Isolation zwischen Kathode einerseits und Gitter und Anode andererseits für den beabsichtigten Zweck ungeeignet waren. Es wurde daher ein Glühkathodenrohr hergestellt, das die Nachteile der käuflichen Verstärkerröhren vermeidet und in seinen Eigenschaften dem speziellen Verwendungszweck angepaßt ist. Die Fig. 3 zeigt den schematischen Aufbau des Rohres. Der Kathodenwolframdraht ist M-förmig in einer Ebene zwischen den Durchführungsdrähten des Fußes und dem oberen Teil eines am Fuß angeschmolzenen Glasrahmens ausgespannt und wird durch Wolframfedern straff gehalten. Die Anode aus vakuumgeschmolzenem Nickelblech umgibt beiderseitig die Kathode in möglichst geringem Abstand, um eine niedrige Sättigungsspannung zu erreichen. Sie wird von den Seitenteilen des Glasrahmens getragen und ist nach oben mittels einer eigenen Einschmelzung herausgeführt. Diese Art des Aufbaues gestattet, Heizfaden und Anode auf dem vorbereiteten Fuß und in dem angeschmolzenen Glasrahmen fertig zu montieren und auszurichten und danach das Ganze in das Glasgefäß einzuschmelzen. Durch diese Art des Aufbaues ist weiterhin erreicht, daß die Isolation zwischen Kathode und Anode auch dann noch gut ist, wenn die Anode durch hohe Belastung sehr heiß wird; in diesem Falle glühen infolge der Anordnung des Heizfadens nur die Mitten der ebenen Anodenflächen; die Seiten, an denen die beiden Anodenhälften mittels breiter Falze zusammengeschweißt sind, bleiben relativ kalt, so daß die in ihrer Nähe befindlichen Glasträger selbst auch kalt bleiben und infolgedessen ihre gute Isolationsfähigkeit behalten. Die Kathode wurde so dimensioniert, daß ihre Emission bis 150 mA betragen konnte. Sehr große Sorgfalt wurde beim Entgasen des Glases und der Metallteile, vor allem der Anode (durch Elektronenbombardement) und

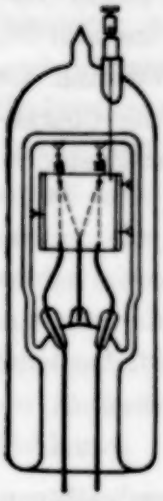


Fig. 3.

beim Auspumpen angewandt, da sich Gasreste im Rohr, ähnlich wie schlechte Isolation, beim Betrieb mit sehr kleinen Emissionsströmen störend bemerkbar machen würden.

Ähnlich wie bei den Versuchen von Geffcken[1]) mit trockner Luft gelang es bei Strombegrenzung durch dieses Elektronenrohr nicht, in reinem Wasserstoff bei kleinen Strömen eine stabile Entladungsform zu erzwingen; untersucht wurde der Druckbereich von etwa 1 mm Hg bis 100 mm Hg. Unterhalb eines bestimmten Stromwertes wurde die Entladung immer intermittierend, und zwar mit einer um so kleineren Frequenz, je geringer der Emissionsstrom war, und umgekehrt. Oberhalb dieser Stromgrenze war die Entladung eine reine Glimmentladung mit den für sie charakteristischen kathodischen Entladungsteilen, wie negatives Glimmlicht, Faradayscher Dunkelraum usw. Um zu prüfen, ob etwa die Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden, Gasbeladung, elektrische Doppelschichten oder dergleichen für das Auftreten der intermittierenden Entladung verantwortlich zu machen sind, wie es von verschiedenen Autoren [Reiche[2]), Oelkers[3])] auf Grund ähnlicher Versuche mit Entladungen in unedlen Gasen bei extrem kleinen Stromstärken vermutet wurde, wurden in einem Rohr mit dicken Eisenelektroden von großer Wärmekapazität diese durch Hochfrequenzheizung auf helle Rotglut gebracht und danach die Entladung in Wasserstoff sofort untersucht. Es waren unter diesen Bedingungen die gleichen Erscheinungen vorhanden wie bei kalten Elektroden, d. h. auch hier bildete sich oberhalb des kritischen Stromwertes eine normale Glimmentladung aus, die bei Unterschreitung dieser Stromgrenze intermittierend wurde. Daraus ist zu schließen, daß mit großer Wahrscheinlichkeit adsorbierte Schichten auf den Elektroden nicht für das Auftreten der Intermittenzen maßgebend sind, da solche Adsorptionserscheinungen immer sehr temperaturabhängig sind. Um die prinzipielle Identität der Erscheinungen bei Zählrohren und bei normalen Entladungsrohren mit parallelen Elektroden zu prüfen, wurde bei einem Rohr mit Eisenelektroden und Wasserstoffüllung von 30 mm Hg die Spannung so eingestellt, daß das Rohr im Dunkeln gerade nicht zündete. Die Strombegrenzung durch das Elektronenrohr war so reguliert, daß eine stabile Entladung sich nicht ausbilden konnte. Wurde die Kathode mit dem Licht einer Glühlampe bestrahlt, so zeigten sich, ähnlich wie im Zählrohr, einzelne Entladungsstöße, im Mittel etwa 2 bis 3 pro Sekunde; wurde wieder verdunkelt, so traten keine Entladungen

[1]) H. Geffcken, Phys. ZS. **26**, 241, 1925.
[2]) E. Reiche, Ann. d. Phys. **52**, 109, 1917.
[3]) K. Oelkers, Ann. d. Phys. **74**, 703, 1924.

mehr auf. Es ist dies dieselbe Erscheinung, wie sie an ähnlichen Rohren von Kniepkamp[1]) untersucht und beschrieben wurde.

Anders verhielten sich unter diesen Bedingungen reine Edelgase; untersucht wurde reines Helium und Helium mit einem Zusatz Neon. In beiden Fällen gelang es, die Entladung bis zu beliebig kleinen Strömen mit dem Elektronenrohr zu stabilisieren. Fig. 4 zeigt als Beispiel die Charakteristik einer Entladung in reinem Helium von 13 mm Hg zwischen ebenen Eisenelektroden von 18 mm Abstand, die vorher durch Glühen im Vakuum entgast waren. Aufgenommen wurde bei steigendem Strom das Gebiet der Townsendentladung und der Übergang zur reinen Glimmentladung, also der Teil der Charakteristik, der bei unedlen Gasen nicht erhalten werden konnte. Der Verlauf ist ähnlich, wie er von Seeliger und Schmekel[2]) und von Steenbeck[3]) in Neon gefunden wurde. Die Spannung der Entladung wurde wieder statisch mit dem Hochspannungselektrometer nach Wulf gemessen. Bei ganz kleinen Strömen ($< 10^{-8}$ Amp.) ist nur vor der Anode ein schwaches Leuchten wahrnehmbar, das sich bei wachsendem Strom und nahezu konstanter Spannung verstärkt und allmählich zur Kathode vorwächst. Bei etwa 10^{-5} Amp. sieht man vor der Kathode die zuerst von Holst und Oosterhuis[4]) beschriebenen äquidistanten, parallelen Schichten. Bei weiter wachsendem Strom beginnt die Spannung zu sinken, die Lichterscheinung nimmt an einer Stelle vor der Kathode an Intensität zu, dort ziehen sich infolge der sich allmählich ausbildenden Raumladungen die kathodischen Schichten in Richtung des elektrischen Feldes zusammen, es entsteht allmählich das negative Glimmlicht. Hat die Entladungsspannung etwa den Wert des normalen Kathodenfalls erreicht, so ist die eigentliche Glimmentladung fertig ausgebildet, bei weiter wachsendem Strom dehnt sich die Leuchterscheinung auf der Kathode gemäß dem Hehlschen Gesetz aus, ohne daß sich vorerst die Spannung wesentlich ändert.

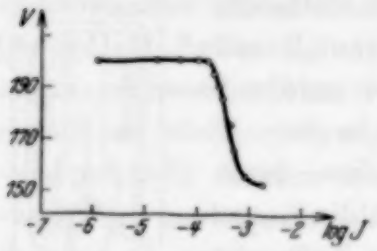


Fig. 4.

Das Versagen der Methode bei Wasserstoff, durch ein Glühkathodenrohr, das einem großen Widerstand äquivalent ist, die Entladung zu stabilisieren, ist auf Grund der verfeinerten Stabilitätstheorie zunächst qualitativ

[1]) H. Kniepkamp, ZS. f. Phys. **40**, 12, 1927.
[2]) R. Seeliger u. J. Schmekel, Phys. ZS. **26**, 471, 1925.
[3]) M. Steenbeck, ZS. f. Phys. **53**, 197, 1929.
[4]) G. Holst u. E. Oosterhuis, Phil. Mag. **46**, 1117, 1923.

zu verstehen. Berücksichtigt man nämlich, wie Kaufmann[1]) und später ausführlich Dällenbach[2]) gezeigt hat, außer den äußeren Schaltelementen des Stromkreises, in den die Gasentladung eingeschaltet ist, auch noch die „Eigenkapazität" und „innere Induktivität" der Gasstrecke, so werden die oben angeführten einfachen Kaufmannschen Stabilitätsbedingungen erheblich eingeschränkt; wird mit $\alpha = -de/di$ die Neigung der fallenden Charakteristik, mit W der Vorwiderstand, mit L und C die innere Induktivität bzw. Eigenkapazität der Entladung bezeichnet, so ist bei fallender Charakteristik nur dann Stabilität vorhanden, wenn

$$\alpha < W < \frac{L}{\alpha C}$$

ist. Es wird also für den Vorwiderstand W außer der unteren Grenze auch noch eine obere gegeben, die durch die inneren Eigenschaften der Entladung bestimmt ist. Ist gar die Neigung der fallenden Charakteristik so groß, daß

$$\alpha^2 > \frac{L}{C}$$

ist, so kann kein Wert von W die Bedingung erfüllen, Stabilität ist auf keine Weise zu erzielen. Man muß also annehmen, daß unedle Gase (untersucht wurden mit dem gleichen Ergebnis auch Sauerstoff und trockne Luft) im Gegensatz zu den reinen Edelgasen eine so stark fallende Charakteristik besitzen, daß in diesen Gebieten weder durch Widerstände noch durch ein Elektronenrohr die Entladung stabilisiert werden kann. Die quantitative Angabe der Bedingungen, unter denen eine Gasentladung in einem vorliegenden Falle instabil wird, ist auf Grund der allgemein abgeleiteten Stabilitätskriterien nicht oder nur in Sonderfällen bei vereinfachenden Annahmen möglich, da in den Bedingungen Größen auftreten, die weder experimentell bestimmbar noch einigermaßen abschätzbar sind, wie z. B. die Neigung der fallenden Charakteristik oder die innere Induktivität der Entladung, durch die ja ihre Trägheit, d. h. das zeitliche Nacheinander einer Spannungsänderung und der durch sie verursachten Stromänderung beschrieben wird. Es wurde daher davon abgesehen, das unterschiedliche Verhalten von reinen Edelgasen und unedlen Gasen bei kleinen Strömen mit Hilfe der Stabilitätstheorie quantitativ zu erklären, zumal ja das Ergebnis rein formaler Natur sein würde; Auskunft über den Entladungsmechanismus würde kaum zu erwarten sein, da die entsprechenden Voraus-

[1]) W. Kaufmann, Ann. d. Phys. **2**, 158, 1900.
[2]) W. Dällenbach, Phys. ZS. **27**, 101, 448, 1926.

setzungen in der Stabilitätstheorie nicht vorhanden sind. Es wurde angestrebt, die beobachteten Erscheinungen auf Grund der Vorstellungen über den Vorgang in der normalen Glimmentladung zu verstehen.

Es galt zunächst zu entscheiden, ob die für die Glimmentladung charakteristischen Entladungsteile allein oder in Verbindung mit der positiven Säule für das Verhalten der Entladung bei kleinen Strömen wesentlich sind. Es wurde deshalb bei den weiteren Versuchen ein Entladungsrohr verwandt, bei dem der Elektrodenabstand von außen mit Hilfe eines Magneten verändert werden konnte. Man war so in der Lage, den Elektrodenabstand so einzustellen, daß bei den verschiedenen untersuchten Drucken die kathodischen Entladungsteile entweder allein oder in Verbindung mit der positiven Säule, sofern sich eine solche unter den vorhandenen Bedingungen überhaupt ausbilden konnte, auftraten. Fig. 5 zeigt schematisch den Aufbau des Entladungsrohres. Die Elektroden waren Eisenscheiben von 25 mm Durchmesser, der maximale Abstand betrug 21 mm. Der Elektrodenabstand wurde dadurch geändert, daß das Gegengewicht magnetisch gehoben oder gesenkt wurde. Auch diese Elektroden wurden vor jedem Einfüllen des zu untersuchenden Gases durch Glühen im Vakuum entgast.

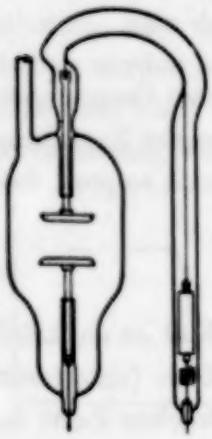


Fig. 5.

Es zeigte sich bei den Versuchen mit diesem Rohr, daß an den oben beschriebenen Erscheinungen bei der Entladung im Gebiet kleiner Ströme bei verschiedenen Elektrodenabständen sich prinzipiell nichts ändert, wenigstens solange der Elektrodenabstand noch nicht so klein ist, daß die Entladung behindert ist. Daraus geht hervor, daß schon die Vorgänge an der Kathode allein die beobachteten Erscheinungen bedingen. Bei den unedlen Gasen war in vielen Fällen die Intermittenzfrequenz kurz vor dem Umschlagen in die stabile Glimmentladung so hoch, daß der Faden des Hochspannungselektrometers, das bisher als Indikator für den Zustand der Entladung gedient hatte, die Intermittenzen nicht mehr klar erkennen ließ; da es wichtig erschien, diesen Umschlagspunkt genau zu bestimmen, wurde für die weiteren Versuche ein Braunsches Kathodenstrahlrohr mit einem Ablenkplattenpaar zum Nachweis vorhandener Instabilitäten verwandt. Die eine Ablenkplatte wurde direkt mit der geerdeten Elektrode des Entladungsrohres verbunden, die andere über einen kleinen Glimmerkondensator mit der anderen Elektrode. Die beiden Ablenkplatten waren außerdem über einen Ableitwiderstand von 5 Megohm verbunden. War die

Entladung intermittierend, so wurde der Leuchtfleck auf den Fluoreszenzschirm zu einer geraden Linie auseinandergezogen. Auf diese Weise konnte auch in solchen Fällen sicher entschieden werden, ob die Entladung stabil war oder nicht, in denen auch der akustische Nachweis mit dem Telephon versagte, weil die Intermittenzfrequenz über der Hörbarkeitsgrenze lag.

Beobachtet man den Übergang von der eigentlichen stabilen Glimmentladung in die Townsendentladung bzw. die intermittierende Form bei solchen Drucken, daß die wesentlichen kathodischen Entladungsteile, vor allem der negative (Hittorfsche) Dunkelraum, d. h. das Gebiet der hohen Feldstärke, gut zu erkennen sind, so fällt auf, daß in allen Fällen, bei edlen und unedlen Gasen dieses Umschlagen dann stattfindet, wenn der Durchmesser des negativen Glimmlichtes so klein geworden ist, daß er nur noch wenige Vielfache der Dicke des negativen Dunkelraumes beträgt. Die eigentliche Glimmentladung ist also dann nicht mehr existenzfähig, wenn die Ausdehnung des negativen Glimmlichtes, das sich bei kleiner werdendem Strom nach dem Hehlschen Gesetz so zusammenzieht, daß die Stromdichte konstant ist, in die Größenordnung der Dicke des negativen Dunkelraumes gekommen ist. Bei höheren Drucken sind diese Lineardimensionen so klein, daß man mit bloßem Auge diesen Vergleich nicht mehr machen kann. Andererseits ist aber einigermaßen bekannt, wie sich die Dicke d_n des negativen Dunkelraumes bzw. die normale Stromdichte j_n mit dem Druck p ändern, so daß man bei höheren Drucken rechnerisch das Verhältnis von kleinster möglicher Glimmlichtausdehnung $D_{\min}$ und Dunkelraumdicke d_n auf Grund der gemessenen Grenzstromstärke i ermitteln kann. Es gilt nämlich:

$$p \cdot d_n = A$$

und

$$\sqrt{j_n} = p \cdot B,$$

wobei A und B Konstanten sind, die für die verschiedenen Gase und Elektrodenmaterialien empirisch bekannt sind. Nimmt man an, daß bei ebenen parallelen Elektroden das Glimmlicht kreisförmig begrenzt ist, so ist die Grenzstromstärke

$$i = j_n \cdot \frac{\pi}{4} \cdot D_{\min}^2.$$

Setzt man ein, so erhält man

$$D_{\min} = \frac{2 \cdot \sqrt{i}}{\sqrt{\pi}\, p \cdot B}$$

und

$$\frac{D_{\min}}{d_n} = \frac{2 \cdot \sqrt{i}}{\sqrt{\pi} \cdot A \cdot B}.$$

Gefunden wurde, daß bei reinem Helium die Entladung im Druckgebiet von 4,5 mm Hg bis 67 mm Hg bei derselben Stromstärke von 0,1 mA bei fallendem Strom in die Townsendentladung übergeht; setzt man diesen Wert mit den für Helium und Eisenelektroden gültigen Werten von $A = 1{,}7$ cm · mm Hg und $B = 0{,}1$ (mA) 0,5 cm · mm Hg in die obige Formel ein, so erhält man unabhängig vom Druck:

$$\frac{D_{\min}}{d_n} = 2{,}1.$$

Bei Wasserstoff war in dem untersuchten Druckgebiet von 41 mm Hg bis herab zu 3,5 mm Hg die kritische Stromgrenze, bei der der Umschlag der Entladung eintrat, nicht konstant, so daß die Größe $D_{\min}/d_n$ von 4,6 bei 41 mm Hg auf 2,4 bei 3,5 mm Hg abzunehmen scheint; dabei sind für A und B die mittleren Werte eingesetzt, wie sie für Drucke von etwa 8 mm Hg gefunden wurden. Es ist aber zu beachten, daß gerade bei Wasserstoff für diese Konstanten von verschiedenen Autoren sehr unterschiedliche Werte angegeben werden, die außerdem in dem von ihnen untersuchten Druckgebiet bis etwa 10 mm Hg mit dem Druck etwas ansteigen; diese Druckabhängigkeit von A und B würde, da beide Größen im Nenner stehen, die Werte $D_{\min}/d_n$ bei hohen Drucken erniedrigen, so daß man also wahrscheinlich auch bei Wasserstoff ein nahezu druckunabhängiges Verhältnis $D_{\min}/d_n$ hat.

Dieses Umschlagen der stabilen Glimmentladung bei einem bestimmten Stromwert in eine andere Form ist durchaus zu erwarten. Die Fig. 6 möge schematisch den Verlauf der Äquipotentialflächen zwischen zwei ausgedehnten, ebenen parallelen Elektroden darstellen, zwischen denen eine Glimmentladung brennt, deren negatives Glimmlicht die Kathode nur zu einem kleinen Teil bedeckt. Die Raumladung, die sich im stationären Fall ausbildet, schafft eine solche Feldstärke vor der Kathode, daß die positiven Ionen an der Kathode gerade so viel Elektronen frei machen, wie zur Aufrechterhaltung der normalen Stromdichte notwendig ist, die ihrerseits wieder gerade ausreicht, die positive Raumladung stationär zu erhalten. Am Rande des Raumladungsgebietes, d. h. dort, wo die Äquipotentialflächen sich von der Richtung parallel zur Kathode entfernen, treten nun infolge dieses Umbiegens radiale Feldkomponenten auf, die einen Teil der

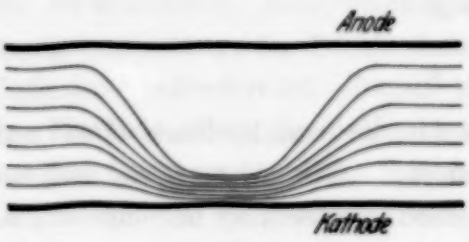


Fig. 6.

positiven Ionen nicht mehr im Gebiet der hohen Feldstärke auf die Kathode auftreffen lassen, so daß die Ausbeute bezüglich Ladungsträgererzeugung abnimmt. Bei kleiner werdender Ausdehnung des negativen Glimmlichtes wird dieser Ionenverlust im Verhältnis zu der in der Raumladung vorhandenen Ionenzahl durch den Randeffekt immer größer; zunächst wird er noch dadurch ausgeglichen werden, daß sich die Stromdichte etwas erhöht, d. h. daß sich bei vorgegebenem Gesamtstrom das Glimmlicht etwas schneller verkleinert, als allein durch das Hehlsche Gesetz bedingt ist. Dadurch wird andererseits wieder der relative Ionenverlust noch mehr verstärkt, so daß schließlich eine Erhöhung der Stromdichte nicht mehr die Verluste decken kann; eine stationäre Glimmentladung ist in diesem Fall nicht mehr möglich. Es ist plausibel, daß die Grenze dann erreicht ist, wenn die Ausdehnung des Glimmlichtes auf der Kathode in die Größenordnung der Dicke des Kathodenfallgebietes gekommen ist.

Unterhalb dieser kritischen Stromstärke sind, wie sich zeigte, zwei Entladungsformen möglich: die stationäre Townsendentladung oder die intermittierende Glimmentladung. Für die Townsendentladung ist charakteristisch, daß sie im Vergleich zur Glimmentladung eine hohe Brennspannung hat, daß ferner bei ihr die Raumladungen durch die Ladungsträger noch so klein sind, daß sie das Feld, das von den Flächenladungen der Elektroden herrührt, noch nicht wesentlich beeinflussen. Äußerlich ist die Townsendentladung daran zu erkennen, daß bei ihr die Intensität der Leuchterscheinung nach der Anode hin wächst, da die Dichte der anregenden und ionisierenden Elektronen in derselben Richtung zunimmt. Diese Townsendentladung wurde bei Helium und Neon-Heliumgemisch, d. h. bei Gasen, die keine Elektronenaffinität besitzen, gefunden. Bei reinem, aus Natriumacid dargestelltem Stickstoff, dessen Elektronenaffinität im Vergleich zu anderen Gasen, wie Wasserstoff, Sauerstoff usw., noch gering ist, war sie ebenfalls bei Strömen unter 10^{-5} Amp. in manchen Fällen zu erhalten.

Die intermittierende Entladung, die bei elektronegativen Gasen, wie Wasserstoff oder Sauerstoff, ferner bei Edelgasen mit elektronegativen Beimischungen vorhanden ist, und die sich auch bei reinem Helium im Gebiet der fallenden Charakteristik dann einstellte, wenn zu der Entladungsstrecke eine genügend große Kapazität parallel geschaltet wurde, zeigt die Erscheinungsformen einer reinen Glimmentladung. Bei geeigneten Drucken erkennt man deutlich den negativen Dunkelraum, das negative Glimmlicht, den Faradayschen Dunkelraum und die positive Säule, die mitunter eine große Zahl sehr scharfer paralleler Schichten zeigt. Die Dicke des negativen Dunkelraumes ist ebenso groß wie die der stabilen

Entladung bei demselben Druck, die sich oberhalb der kritischen Stromstärke ausbildet. Die Ausdehnung des negativen Glimmlichtes auf der Kathode hängt bei der intermittierenden Form von der Kapazität der Elektroden ab und wächst mit der Größe eines noch zur Gasstrecke parallel geschalteten Kondensators. Jede einzelne Entladung bildet sich also nach erfolgter Zündung gemäß dem von dem Kondensator im ersten Augenblick gelieferten Strom aus, um dann beim Abklingen des Stromes zu erlöschen. Mit genügend großer Parallelkapazität kann man eine intermittierende Entladung erhalten, die einer stabilen Glimmentladung im Gebiet des anormalen Kathodenfalles bei entsprechend hohem Strom weitgehend analog ist. In einer Arbeit von E. Salzwedel[1]) sind diese Entladungen in unedlen Gasen bei kleinen Strömen ausführlich untersucht und beschrieben worden. Die äußeren Erscheinungsformen sind dort genau die gleichen, wie sie hier gefunden wurden; nur scheint dem Verfasser dieser Arbeit in einigen Fällen entgangen zu sein, daß es sich dabei um intermittierende Entladungen, allerdings wohl sehr hoher Frequenz gehandelt hat, so daß die Schlüsse, die aus dieser Arbeit gezogen worden sind, unter diesem Gesichtspunkt überprüft werden müßten.

Die Tatsache, daß sich bei der intermittierenden Entladungsform in dem betrachteten Stromgebiet jede Einzelentladung mindestens bis zu einer vollständigen Glimmentladung mit fertig aufgebauter Raumladung ausbildet, läßt auch unabhängig von der Stabilitätstheorie verstehen, daß diese Form vor allem bei unedlen Gasen mit ihrer gegen den Kathodenfall hohen Zündspannung, nicht aber ohne weiteres bei Edelgasen, deren Zündspannung nur wenig größer als der Kathodenfall ist, auftritt. Da sich experimentell zeigte, daß im Gebiet der Intermittenzen sich jede Einzelentladung in einem Umfang ausbildet, der von der Größe des mittleren Gleichstroms im Entladungskreise weitgehend unabhängig und nur durch die Kapazität der Elektroden gegeben ist, muß man annehmen, daß die zum Aufbau der Raumladung vor der Kathode benötigte Elektrizitätsmenge im wesentlichen von den Ladungen der Elektroden, nicht etwa aus dem Entladungskreise selbst herrührt, was ja bei der sehr kurzen Aufbauzeit von etwa 10^{-7} sec verständlich ist. Es läßt sich leicht übersehen, unter welchen Bedingungen diese Elektrizitätsmenge zum Aufbau der Glimmentladung ausreicht. Dazu sei vereinfachend angenommen, daß die Elektrodenfläche ungefähr gleich der Flächenausbreitung der positiven Raumladung vor der Kathode ist, für die, wie oben gezeigt, eine untere

[1]) E. Salzwedel, Ann. d. Phys. **82**, 305, 1927.

Grenze vorhanden ist. Im Augenblick vor der Zündung ist zwischen den Elektroden ein nahezu homogenes elektrisches Feld vorhanden, das von den Oberflächenladungen herrührt (Fig. 7a). Beim Aufbau der Raumladung gelangen die Ladungen von der Anode an den Ort der Raumladung vor der Kathode; da unter den gemachten vereinfachenden Annahmen die Ladungsdichte dieselbe geblieben ist, hat auch das elektrische Feld dieselbe Größe behalten (Fig. 7b). Dadurch, daß der Abstand der beiden geladenen Flächen kleiner geworden ist, ist die Potentialdifferenz zwischen ihnen auf

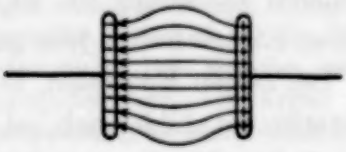


Fig. 7a.

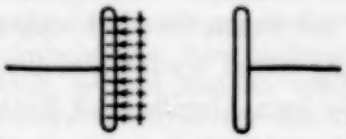


Fig. 7b.

einen gewissen Bruchteil der Zündspannung gesunken. Für die eigentliche Glimmentladung muß aber die Potentialdifferenz zwischen Kathode und Raumladungsgebiet gleich dem Kathodenfall sein. Ist nun die Zündspannung wie bei unedlen Gasen im Vergleich zum Kathodenfall groß, so wird der Kathodenfall vorhanden, die Glimmentladung existenzfähig sein; ist aber, wie bei Edelgasen, die Zündspannung nur wenig höher als der Kathodenfall (s. Fig. 4: $V_z \approx 200$ Volt, $V_k \approx 150$ Volt), so kann sich die Raumladung mit dem nötigen Kathodenfall nicht ausbilden, eine Glimmentladung kann nach der Zündung nicht aufgebaut werden, die Entladung bleibt in ihrer Entwicklung bei der ersten Entladungsform, der Townsendentladung, stehen.

Sind die Elektroden groß im Vergleich zur Flächenausdehnung des Raumladungsgebietes, für das, wie oben gezeigt, eine untere Grenze vorhanden ist, oder ist die Elektrodenkapazität durch Parallelschalten eines Kondensators vergrößert, so kann die Elektrizitätsmenge trotz niedriger Zündspannung ausreichend sein, bei der Zündung vor der Kathode eine so dichte Raumladung aufzubauen, daß eine Potentialdifferenz von der Größe des Kathodenfalls entsteht. In diesem Fall zeigen sich experimentell, wie zu erwarten, auch bei reinen Edelgasen die gleichen intermittierenden Entladungen wie bei unedlen Gasen. Umgekehrt gelang es, die Kapazität der Elektroden — die Anode war ein Drahtnetz — und der Schaltung so klein zu machen, daß bei Wasserstoff im Gebiet kleiner Ströme in einigen Fällen eine Townsendentladung auftrat, die beim Hinzuschalten eines Kondensators von nur wenigen Zentimeter Kapazität sofort wieder in die intermittierende Form überging.

Die im ersten Teil der Arbeit beschriebenen Erscheinungen bei Geiger-Müllerschen Zählrohren sind auf Grund der oben dargelegten allgemeinen Eigenschaften der Gasentladungen im Gebiet kleiner Ströme ohne weiteres zu verstehen. Durch die Elektrodenanordnung im Zählrohr ist zunächst dafür gesorgt, daß Zündverzug vorhanden ist, d. h. daß die Entladung innerhalb eines gewissen Spannungsbereiches wirklich nur dann zündet, wenn eine äußere Ionisation vorhanden ist. Der Vorschaltwiderstand sorgt dafür, daß der Strom, der durch die Entladung fließt, unter dem Wert bleibt, der die untere Grenze der stationären Entladung ist, so daß bei Füllung mit einem Gas mit elektronegativen Eigenschaften jede gezündete Entladung sofort wieder abreißen muß. Bei reinen Edelgasen, bei denen im Zähler kein Abreißen der Entladung stattfindet, bildet sich bei beliebig hohen Vorwiderständen eine stabile Townsendentladung aus. Die Untersuchungen haben also gezeigt, daß, wie Kniepkamp[1]) schon vermutet hat, die Ursachen für das Abreißen der Entladung im Zählrohr dieselben sind wie in der lichtempfindlichen Glimmlampe und überhaupt bei den intermittierenden Glimmentladungen. Zu beantworten bleibt noch die Frage, warum die Elektrodenanordnung im Zählrohr — Rohr Kathode, Draht Anode — dadurch vor allen anderen ausgezeichnet ist, daß großer Zündverzug vorhanden ist, d. h. daß innerhalb eines großen Spannungsbereiches die Zündung ausschließlich durch äußere Ionisation ausgelöst wird, während bei anderer Elektrodenanordnung scheinbar auch spontane Zündungen auftreten. Versuche zur Klärung dieser Frage sind in Angriff genommen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Berlin unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Hertz ausgeführt, dem ich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein förderndes Interesse meinen herzlichen Dank aussprechen möchte.

[1]) H. Kniepkamp, Phys. ZS. **30**, 237, 1929.

Die Zündspannung von Helium, Neon und Argon in Gegenwart von Hg-Dampf.

Von **B. Klarfeld** in Moskau.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juli 1932.)

Die Zündungspannung in He, Ne und Ar wird bei Gegenwart kleiner Beimengungen von Hg-Dampf infolge des Penningeffekts bedeutend erniedrigt. In vorliegender Arbeit wurde die Erhöhung der Zündspannung studiert, in dem Falle, wenn außer Hg-Dämpfen geringe Beimischungen verschiedener unedler Gase vorhanden sind. In Argon wird durch geringe Mengen unedler Gase die Zündspannung so stark erhöht, daß dies als Kontrolle für den Reinheitsgrad dienen kann. Bei Ne und He ist die Empfindlichkeit für Verunreinigungen einige Male kleiner. Zum Schluß wird die Erklärung der gefundenen Resultate gegeben.

Nach Townsends Vorstellung bildet jener Zustand im Gas die Vorbedingung zur Entstehung einer selbständigen Entladung, wenn ein Elektron, sich im Felde von der Kathode zur Anode bewegend, eine solche Menge positiver Ionen erzeugt, die auf ihrem Wege zur Kathode durch Ionisierung des Gases oder durch einen Stoß an die Kathodenoberfläche daselbst ein neues Elektron entstehen lassen bzw. das primäre Elektron wiedererzeugen. Nach der Theorie von Penning[1]) findet in Edelgasen in Gegenwart geringer Beimischungen unedler Gase eine Zwischenreaktion statt, die auf Stöße zweiter Art begründet ist. Diese Reaktion besteht in folgendem: Die primären Elektronen haben, indem sie sich im elektrischen Felde in dem Edelgase bei verhältnismäßig hohem Drucke bewegen, wobei die auf die freie Weglänge entfallende Potentialdifferenz gering ist, größere Wahrscheinlichkeit für die Anregung des Edelgases, als für seine Ionisierung. Ein bedeutender Teil der angeregten Atome befindet sich dabei im metastabilen Zustande, welchem eine bedeutende Lebensdauer entspricht. Beim Zusammenstoß eines metastabilen Atoms mit einem Atom oder Molekül der Beimischung, für die $V_i < V_{met}$ ist, wo V_i das Ionisierungspotential der Beimischung und V_{met} das dem metastabilen Zustande des Edelgases entsprechende Potential bedeutet, besteht eine große Wahrscheinlichkeit der Ionisierung der Beimischung. Auf diese Weise ionisieren die primären Elektronen nicht selbständig, sondern solches wird mittels der Stöße zweiter Art verursacht. Somit erklärt sich der große erniedrigende Einfluß sehr

[1]) F. M. Penning, ZS. f. Phys. **46**, 335, 1928.

geringer Beimischungen in den Edelgasen, da in diesem Falle das primäre Elektron zur Bildung eines Ionenpaares nicht mehr die dem Ionisierungspotential des Gases entsprechende Geschwindigkeit zu erreichen braucht (was bei hohem Druck, wegen der großen Anzahl der Anregungen, bei denen das Elektron einen großen Teil seiner Geschwindigkeit verliert, erschwert ist), sondern es genügt, das Gas bis zum metastabilen Zustand anzuregen. Penning untersuchte auch den Einfluß des Prozentgehaltes einiger Beimischungen auf die Erniedrigung des V_z in Ar, Ne und He. Es zeigte sich, daß im Falle der Beimischung von Hg-Dampf mit dem Ansteigen des Dampfdruckes die Zündspannung, wenn das Minimum überschritten ist, von neuem zu steigen beginnt. In diesem Falle beginnt der Geschwindigkeitsverlust der sich im Felde bewegenden Elektronen, infolge der verhältnismäßig großen Zahl der unelastischen Stöße mit den Quecksilberatomen, den Einfluß der Stöße zweiter Art zwischen den metastabilen Atomen des Edelgases und den Quecksilberatomen zu überwiegen. Dieser Verlust an Geschwindigkeit bedingt die Erhöhung V_z. Somit wirkt eine solche geringe Beimischungsmenge zum Edelgase, für die $V_i < V_{met}$ ist, erniedrigend, eine große Menge derselben Beimischung erhöht V_z. Die Feststellung der Reinheit des Edelgases mittels einer Messung von V_z ist dadurch erschwert, daß in jedem Falle eines hohen Potentials erst festgestellt werden müßte, ob dieser einer großen Reinheit oder umgekehrt einer großen Verunreinigung des zu untersuchenden Gases zuzuschreiben sei. Zugleich taucht die Frage auf, ob der Wert von V_z nicht als eindeutiges Maß der Beimischungsmenge in dem Falle dienen könne, wenn eine ursprünglich beigegebene gewisse Menge einer bestimmten Beimischung V_z bis zum Minimum herabgesetzt ist. In diesem Falle der weiteren Beifügung eines unedlen Gases wird wegen der Beschränkung der Elektronengeschwindigkeit durch die unelastischen Zusammenstöße V_z erhöht.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Abhängigkeit der Zündspannung in Gegenwart von Quecksilberdampf für He, Ne und Ar von der Menge und Art der Beimischung des unedlen Gases nachgeprüft. Die Gegenwart allein des Quecksilberdampfes mußte im vorliegenden Falle die Zündspannung ungefähr bis zum Minimum herabsetzen. Außerdem wurden von Dr. I. M. Taraskov (Staatl. Elektrotechn. Inst. d. USSR.) mit Hilfe der erhaltenen Resultate verschiedene Reinigungsmethoden miteinander verglichen[1]).

Die Durchführung der V_z-Messungen. Die Zündspannung wurde in der Entladungsröhre bestimmt, deren Dimensionen und Form man aus der

[1]) Erscheint demnächst in „Journal Prikladnoj Fisiki". Leningrad.

Fig. 1 ersieht. Als Elektroden diente Quecksilber. Um in der Entladungsröhre eine konstante Konzentration von Quecksilberdampf zu haben, wurde die Temperatur dauernd auf 20° C gehalten. Die Elektrodenentfernung betrug 35 mm längs der Innenwand der Röhre. Abgesehen davon, daß mit Hilfe von Quecksilberelektroden kein gleichmäßiges Feld erhalten und folglich V_z nicht als Funktion von pd dargestellt[1]) werden kann, und obgleich bei der angewandten Form der Röhre in einigen Fällen die Wandladungen auf V_z einwirken könnten, haben die Quecksilberelektroden den Vorteil der wiederholten und leichten Reinigung ihrer Oberfläche, sei es mittels Destillation im Vakuum oder durch Einwirkung einer Bogenentladung im Vakuum. Es mag bemerkt werden, daß die Krümmung und Regelmäßigkeit des Meniskus ein äußerst empfindliches Anzeichen für die Reinheit der Quecksilberoberfläche ist.

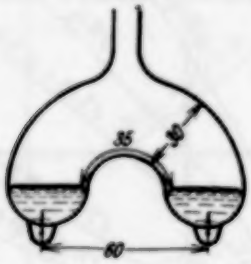


Fig. 1.

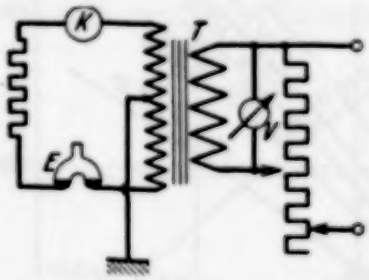


Fig. 2.

Die Zündspannung wurde mit Hilfe eines Wechselstromes von der Frequenz 50 Per/sec gemessen. Die hierfür verwandte Anordnung ist in Fig. 2 dargestellt, wo T ein Transformator ist, dessen Klemmenspannung mit Hilfe eines Potentiometers in der primären Wicklung leicht verändert werden konnte.

Die Entladungsröhre E wurde mittels eines Vorschaltwiderstandes von 3000 bis 5000 Ohm und des Relais K an den Transformator angeschlossen. Bei einer Zündung der Entladung in der Röhre E wurde der Strom mit Hilfe des Relais sofort unterbrochen, was die chemische Einwirkung der Beimischung zu den Quecksilberelektroden auf das Minimum reduzierte. Es wurde auch festgestellt, daß in dieser Anordnung die Wirkung der harmonischen Oberschwingungen vernachlässigt werden konnte.

Um die V_z-Kurve zu erhalten, muß man eine ganze Reihe von Gasen, wie He, Ne, Ar, H_2, N_2, O_2 und CO_2, in möglichst reinem Zustande

[1]) p = Gasdruck und d = Entfernung der Elektroden.

verwenden. Helium und Neon wurden in Glasballons von der Firma Linde bezogen. Helium enthielt gemäß Angabe auf dem Ballon 1% Neon, das Neon 1% Helium. Vor dem Gebrauch wurden diese Gase über aktiver, mit flüssiger Luft gekühlter Kohle gereinigt. Argon wurde durch Reinigung technischen Argons mit erhitztem Calcium erhalten. Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure wurden nach den in der Literatur beschriebenen Methoden in möglichst reinem Zustande gewonnen. Alle Gase wurden sorglich von Spuren Wasserdampf befreit. Das Gasgemisch wurde nach der Herstellung ungefähr 30 bis 50 Minuten stehengelassen. Besondere Ver-

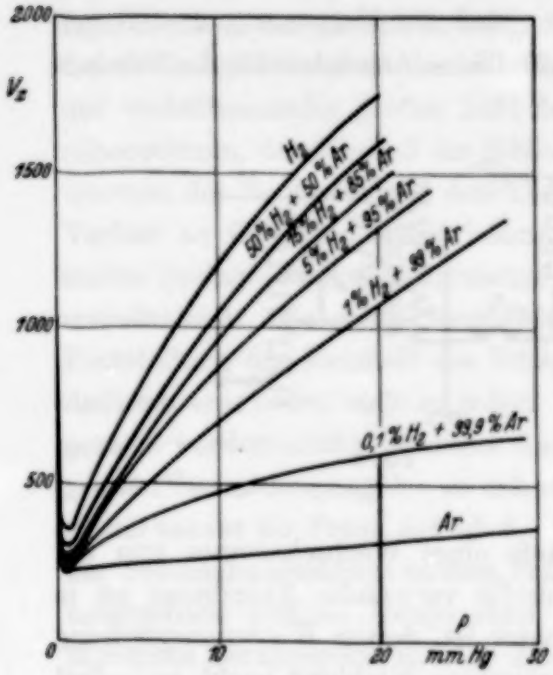


Fig. 3.

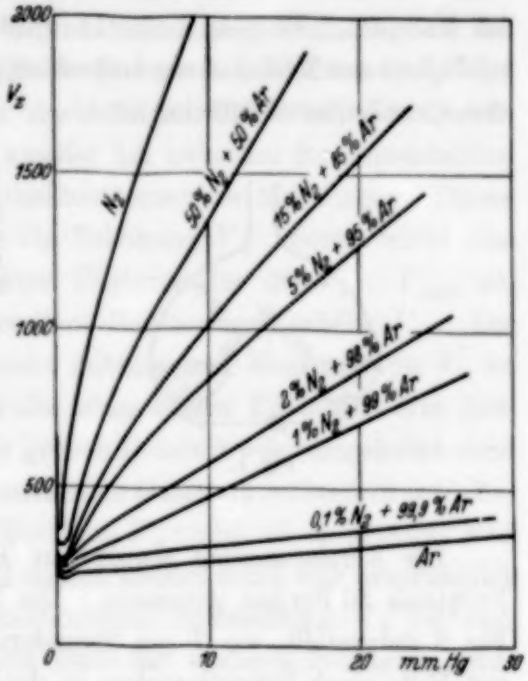


Fig. 4.

suche zeigten, daß diese Zeit für eine praktisch vollständige Durchmischung der Gase genügte.

Für die Hähne wurde ein Fett hergestellt, dessen Dampfdruck so gering war, daß es keinen Einfluß auf V_z ausübte.

Bei den Messungen von V_z bei verschiedenen Drucken wurden jedesmal fünf bis zehn Bestimmungen ausgeführt und der Mittelwert genommen. Die einzelnen Potentialwerte unterschieden sich meistens nicht um mehr als 2 bis 3% voneinander. Die für das gegebene Gasgemisch erhaltene Kurve der Zündspannung wurde nochmals mit einem frisch vorbereiteten Gemisch wiederholt, und nur im Falle einer befriedigenden Übereinstimmung der Resultate wurde das Experiment als beendigt betrachtet.

Experimentelles Material. Argon. Zur Reinigung des im Handel befindlichen Argons wurden mehrere Methoden angewandt. Reinigung mit bis auf 500° C erhitztem Ca durch einen Bogen zwischen Magnesiumelektroden und schließlich durch einen Bogen zwischen Calciumelektroden. Eine ganze Reihe von Versuchen zeigte, daß bei genügend lange fortgesetzter Reinigung für die nach den verschiedenen Methoden behandelten Gasproben recht gute übereinstimmende V_z-Kurven erhalten wurden. In Fig. 3 sind die Kurven $V_z = f(p)$ für verschiedene Gemische von Argon mit Stickstoff gezeichnet. Wie aus Fig. 3 zu ersehen ist, bewirkt 0,1 % Stickstoff

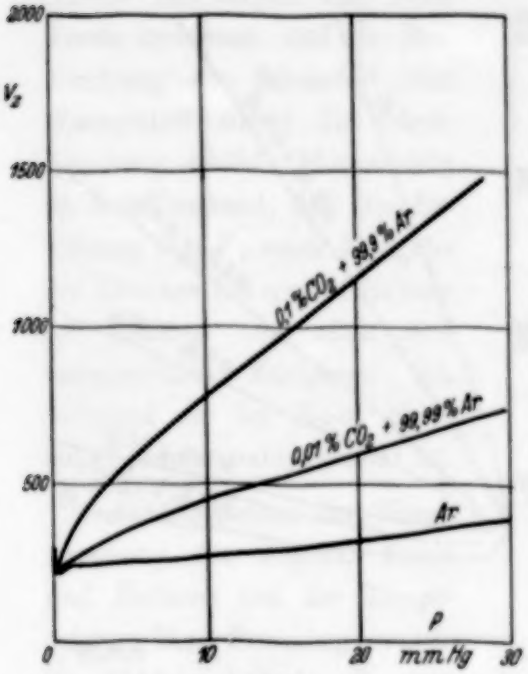


Fig. 5.

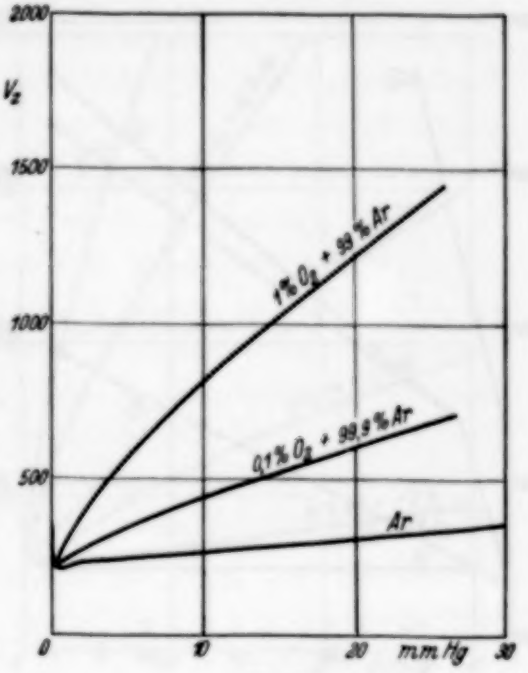


Fig. 6.

bereits eine merkliche Erhöhung der Zündspannung von Argon. Leider erhöht Stickstoff, der hinsichtlich seiner Abscheidung von Argon die unangenehmste Beimischung bildet, die Zündspannung viel weniger als andere unedle Gase. In Fig. 4 sind analoge Daten für Gemische von Argon und Wasserstoff gegeben. Der Einfluß geringer Beimischungen von Kohlensäure und Sauerstoff ist in Fig. 5 und 6 dargestellt. Die Kurven, die für den Fall der Beimischung von Wasserdampf zu Argon erhalten wurden, sind hier nicht wiedergegeben, weil es unmöglich war, den Prozentgehalt an Wasser während des Versuches infolge seiner Absorbierung durch die Glaswände konstant zu halten. Man kann jedoch jedenfalls sagen, daß Wasser V_z stärker erhöht als sogar eine Beimischung von CO_2. In Fig. 7

sind die Resultate für die Erhöhung von V_z durch geringe Beimischungen verschiedener Gase zusammengestellt. Diese Kurven zeigen, daß die Methode der Bestimmung der Reinheit des Argons durch die Messung bei Gegenwart von Hg-Dampf genügend gute Resultate gibt. Da die Kurven der Fig. 7 für geringe Beimischungen unedler Gase auf eine geringe Anzahl Punkte aufgebaut sind, so kann ein Zweifel darüber entstehen, ob die Kurve der V_z in Abhängigkeit von dem Prozentsatz der Beimischung sofort nach Maßgabe der Vergrößerung der Beimischung zu steigen beginnt und nicht zuerst ein Minimum aufweist. Zur Aufklärung dieser Frage wurden folgende

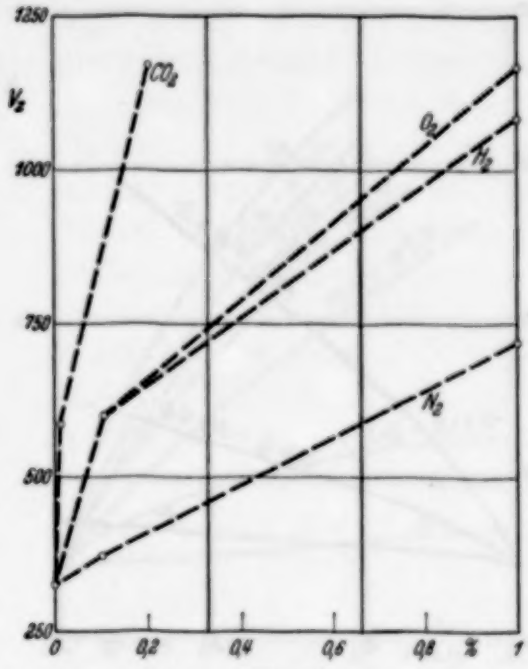


Fig. 7.

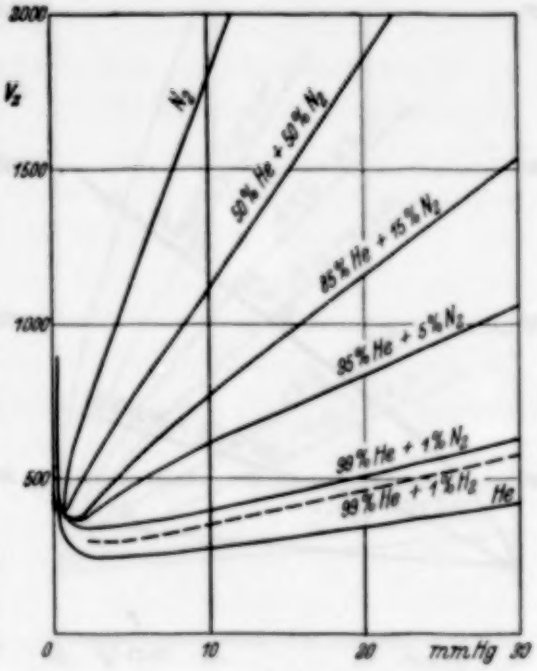


Fig. 8.

Versuche ausgeführt. Es wurde V_z des reinen Edelgases aufgenommen, alsdann wurde der Hahn, der eine geringe Menge Stickstoff oder Wasserstoff von der Apparatur trennte, geöffnet und sofort wieder V_z gemessen. Das unedle Gas diffundierte langsam in die Entladungsröhre, und die Beobachtungen zeigten, daß die Zündspannung sofort begann, von ihrem ursprünglichen Wert aus zu steigen.

Neon. Für Neon wurden V_z-Kurven seiner Gemische mit Stickstoff erhalten. Die entsprechenden Resultate sind in Fig. 8 gegeben. Die Empfindlichkeit von V_z des Neons gegen eine Beimischung und, wie weiter gezeigt wird, auch des Heliums, ist viel geringer als bei Argon. Die Kurve der V_z für ein Gemisch aus 99% Neon und 1% Wasserstoff ist in Fig. 8

punktiert wiedergegeben. Beimischungen von Wasserdampf erhöhten die V_z des Neons gleichfalls in geringerem Maße als für Argon. Die Änderung von V_z durch Steigerung einer mit Null begonnenen Beimischung von Stickstoff und Wasserstoff, die nach der gleichen Methode geprüft wurde, wie im Falle von Argon, ergab ein sofortiges Steigen von V_z beim Auftreten der Beimischung.

Helium. In Fig. 9 sind die Kurven von V_z für Gemische von Helium und Stickstoff gegeben. Die V_z der Mischung von 99% Helium und 1% Wasserstoff sind in Fig. 9 punktiert eingetragen. Ebenso wie für die Gemische mit Argon und Neon wurde bewiesen, daß die Beimischung von Stickstoff oder Wasserstoff sofort die Zündspannung erhöht. Merkwürdig ist der Umstand, daß die Erhöhung von V_z nach Maßgabe des Druckes bei reinem Helium am größten von allen drei untersuchten Edelgasen ist, während sie bei Neon überhaupt kaum wahrnehmbar ist.

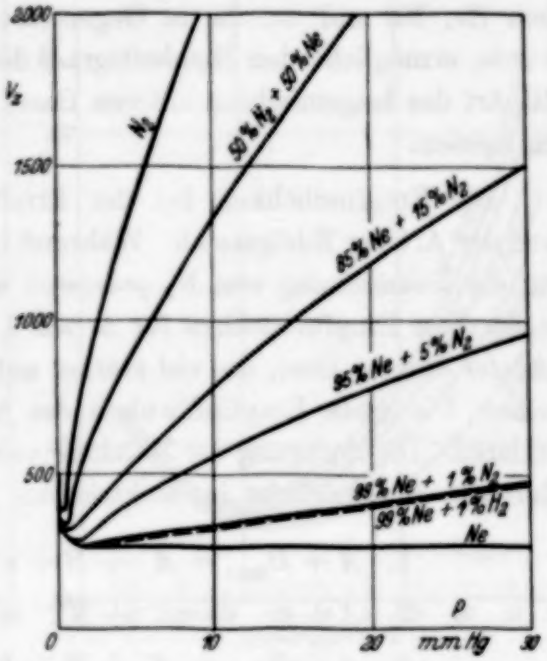


Fig. 9.

Abhängigkeiten der Zündspannung des Argons, Neons und Heliums von der Temperatur. Von Penning wurde die Abhängigkeit des V_z von Argon und Neon in Gegenwart gesättigten Quecksilberdampfes von der Temperatur mitgeteilt. Die Messung erfolgte zwischen flachen Elektroden bei einem Gasdruck von ungefähr 20 mm. Diese Kurven haben ein Minimum bei 35 bis 40° C, was einem Partialdruck des Quecksilberdampfes von etwa $5 \cdot 10^{-3}$ mm entspricht. In der vorliegenden Arbeit wurden dieselben Messungen, doch bei verschiedenen Gasdrucken, für He, Ne und Ar in dem Temperaturintervall von 10 bis 95° C ausgeführt.

Die Entladungsröhre der oben beschriebenen Form befand sich in einem Thermostaten mit doppelten Wänden, zwischen welche angewärmtes oder abgekühltes Wasser zwecks Temperaturveränderung gegossen wurde.

Der Körper des Thermostaten war mit dem Nullpunkt des Transformators, der zur Messung von V_z diente, verbunden. Die Kurven wurden auf folgende Weise gewonnen: Bei einer bestimmten Temperatur wurden die Kurven $V_z = f(p)$ aufgenommen. Da V_z nicht vom Druck, sondern von der Dichte des Gases abhängt, wurden alle Messungen des Druckes auf den Druck des Gases bei 20° C reduziert. In den Fig. 10, 11 und 12 sind diese Kurven so wiedergegeben, daß auf der Abszissenachse die Temperatur und auf der Ordinatenachse V_z aufgetragen sind. Der auf 20° C reduzierte Druck des Edelgases dagegen dient als Parameter.

Diskussion der experimentellen Daten. Der Wert der Zündspannung von He, Ne und Ar, die in Gegenwart von Quecksilberdampf gemessen wurde, ermöglicht den Reinheitsgrad des Gases zu bestimmen oder, wenn die Art des beigemischten aktiven Gases bekannt ist, seinen Prozentgehalt zu messen.

Die Empfindlichkeit bei der Ermittlung der Reinheit hängt stark von der Art der Edelgase ab. Während bei He und Ne die Empfindlichkeit für die Beimischung von N_2 praktisch auf 0,3% geschätzt werden kann, steigt diese Empfindlichkeit für Ar auf 0,1%. Das Bild für Beimischungen anderer aktiver Gase, die viel stärker auf V_z einwirken als N_2, bleibt dasselbe. Die große Empfindlichkeit des Argons kann man folgendermaßen erklären. Die Zufügung der Moleküle verschiedener aktiver Gase A zu dem Edelgase B ermöglicht im elektrischen Felde folgende Grundreaktionen:

$$1.\quad A + B_{met} = A^+ + B + e \pm K,$$
$$2.\quad A + e \quad = A^- + K; \quad A + e = A' + e - K,$$
$$3.\quad A + B_{met} = A' + B \pm K,$$

wo K die Änderung der kinetischen Energie der Reaktionsprodukte und A' das erregte Atom der Beimischung ist.

Reaktion 1. muß, indem sie als Resultat des Zusammenstoßes ein neues Ionenpaar gibt, V_z herabsetzen; die Reaktionen 2. müssen, indem sie das freie Elektron in ein negatives Ion mit geringer Ionisierungsfähigkeit verwandeln oder die Elektronengeschwindigkeit verringern, und ebenso Reaktion 3., indem sie eine Erniedrigung der Konzentration von B_{met} ohne Ionenbildung hervorruft, V_z erhöhen.

Zu dem Fall V_z in Argon zurückkehrend, kann man feststellen, daß für die Beimischung aller aktiven Gase, mit Ausnahme von Quecksilberdampf, Joddampf und NO, die Reaktion 1. unmöglich ist, weil die Energie des

metastabilen Zustandes des Argons, 11,7 Volt, für die Ionisierung der Beimischung ungenügend ist. Die Reaktionen 2. und 3. finden statt und bewirken eine verhältnismäßig starke Erhöhung von V_z. Außerdem muß erwähnt werden, daß auf Grund der Feststellung von Meissner und Graffunder[1]) die Verkürzung der Dauer des metastabilen Zustandes infolge der Wirkung der Beimischungen (Reaktion 3.) für Ar bedeutender ist als für Ne und He.

Für Neon und Helium sind bei Anwesenheit fast der verschiedensten Beimischungen nicht nur die Reaktionen 2. und 3. möglich, sondern auch

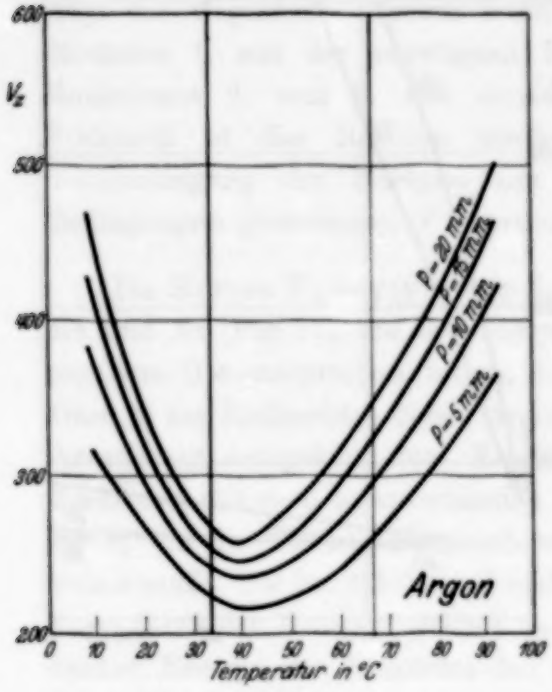


Fig. 10.

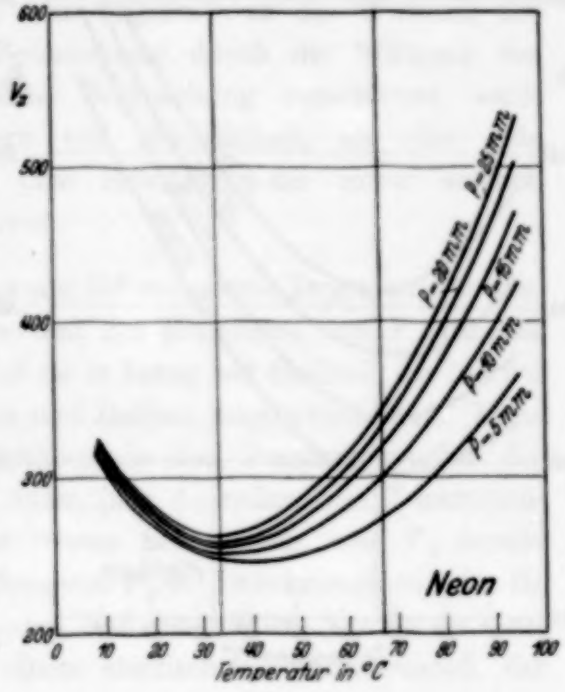


Fig. 11.

die V_z herabsetzende Reaktion 1. Obwohl infolge des summarischen Einflusses aller drei Reaktionen V_z steigt, ist diese Erhöhung, da die Reaktion 1. in der entgegengesetzten Richtung wirkt wie 2. und 3., viel geringer als für Ar.

Die Kurven der Abhängigkeit von V_z in He, Ne und Ar von der Temperatur zeigen (Fig. 10, 11, 12), daß die Lage des Minimums nur sehr wenig von dem Druck des Grundgases, vielmehr hauptsächlich von der absoluten Konzentration des Quecksilberdampfes abhängt[2]).

---

[1]) K. W. Meissner u. W. Graffunder, Ann. d. Phys. **84**, 1034, 1927.
[2]) Siehe F. M. Penning, ZS. f. Phys. **46**, 344, 1928.

Das Ansteigen der Kurve V_z nach dem Minimum wird durch die Wirkung verhältnismäßig großer Beimischungen von Quecksilberdampf verursacht, die dem Einfluß der Beimischung eines aktiven Gases nach Reaktionen 2. analog ist. Das wird durch die V_z-Kurve im Quecksilberdampf, die mit Hilfe der Entladungsröhre von der beschriebenen Form aufgenommen wurde, illustriert. Hierzu wurde die Quecksilber enthaltende Entladungsröhre von der Apparatur abgeschmolzen und V_z wurde als Funktion der Temperatur gemessen. In Fig. 13 ist die Abhängigkeit von V_z vom auf 20° C

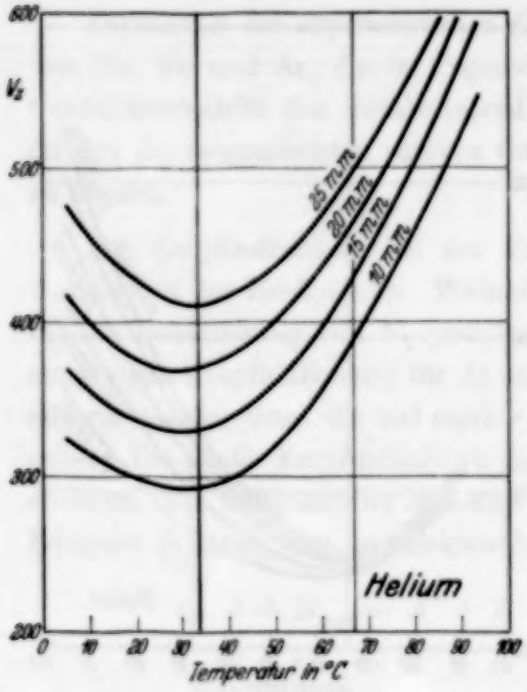


Fig. 12.

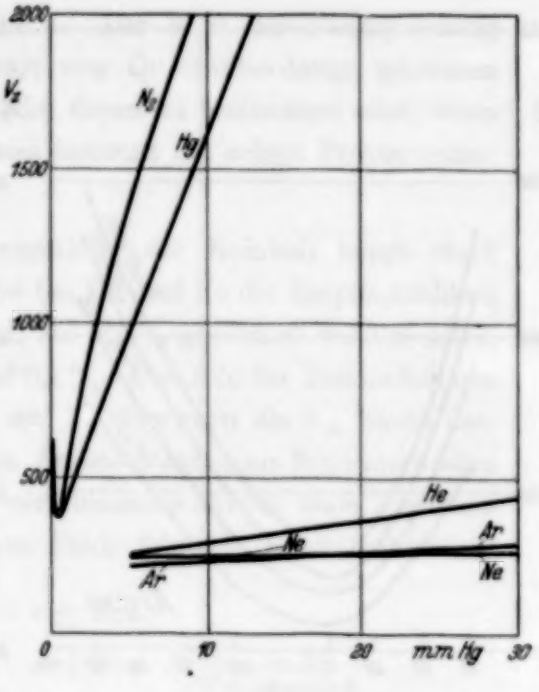


Fig. 13.

reduzierten Druck der Quecksilberdämpfe gegeben, zum Vergleich ist die V_z-Kurve für Stickstoff eingezeichnet. Das Quecksilber zeigt sich hinsichtlich des Anwachsens der V_z als ein stark negatives Gas, dem Druck gemäß als Gas, das eine große Affinität hat.

Da der Verlauf der entsprechenden V_z-Kurven in Fig. 9 und 10 nach dem Minimum für Neon und Argon sich nur wenig unterscheidet, das Minimum für Neon jedoch bei einer niedrigen Temperatur liegt, d. h. zur Herabsetzung von V_z im Neon geringere Beimischungen von Quecksilberdampf erforderlich sind, so kann man schließen, daß die

Wahrscheinlichkeit der Ionisierung des Quecksilberatoms durch einen Stoß zweiter Art mit einem metastabilen Neonatom größer ist, als mit einem gleichen Argonatom.

Bei der Temperatur von 20° C wird das Minimum von V_z für He, Ne und Argon in Abhängigkeit von dem Gehalt an Quecksilberdampf noch nicht erreicht. Daher kann man erwarten, daß für Ne und He, die größere Energien der metastabilen Zustände (bzw. 16,5 und 19,8 Volt) haben, bei Zufügung geringer Beimischungen unedler Gase infolge der Reaktion 1. eine Erniedrigung von V_z erfolgen wird. Das Experiment zeigt das Gegenteil. Daraus kann man folgern, daß die Wirkung der Reaktion 1. mit der zugefügten Beimischung durch die Wirkung der Reaktionen 2. und 3. mit derselben Beimischung verschleiert wird. Praktisch ist dies Resultat insofern von Wichtigkeit, als eine jede Verunreinigung der Edelgase nur eine Erhöhung des unter solchen Bedingungen gemessenen V_z hervorruft.

Die Kurven $V_z = f(p)$ (wo p der auf 20° reduzierte Druck ist) für He, Ne und Ar (Fig. 13), die der Temperatur des Minimums von V_z für das gegebene Gas entsprechen, zeigen, daß sie in bezug auf Steilheit der inerten Gase in der Reihenfolge Neon, Argon und Helium angeordnet sind. Diese Anordnung entspricht dem Elastizitätsgrade des Zusammenstoßes des Elektrons mit dem entsprechenden Atom (mit Ausnahme der Zusammenstöße, die die Bildung metastabiler Atome hervorrufen, was V_z herabsetzen muß). Die beträchtliche Zunahme von V_z bei Druckzunahme beim He kann durch den Umstand erklärt werden, daß der mittlere Verlust an kinetischer Energie des Elektrons bei einem elastischen Zusammenstoß, der durch die Formel

$$\Delta K = 2\,m/M$$

ausgedrückt wird, wo m die Masse des Elektrons und M die Masse des Atoms bezeichnet, in dem Fall von He, das ein geringes Atomgewicht hat, größer ist als für Neon und Argon. Bei hohen Drucken, wenn die Anzahl der Zusammenstöße auf der Bahn des Elektrons sehr groß ist, bewirkt dieser Verlust an kinetischer Energie eine merkliche Erhöhung von V_z, da es dem Elektron schwerer fällt, eine kinetische Energie zu erhalten, die zur Erregung des Heliums bis zum metastabilen Zustande genügt. Die geringe Wahrscheinlichkeit der Erregung des Neons bei Elektronengeschwindigkeiten, die niedriger als das Potential seiner Ionisierung sind, bildet zusammen mit dem elastischen Charakter der Zusammenstöße den Grund

der fast vollständigen Unveränderlichkeit von V_z bei Erhöhung des Druckes, besonders bei geringem Gehalt an Quecksilberdampf (s. Fig. 13).

Die vorliegende Arbeit wurde in dem Staatl. Elektrotechn. Institut der USSR. ausgeführt. Ein beträchtlicher Teil der experimentellen Arbeit wurde von dem Mitarbeiter des Instituts, Herrn J. S. Wygodsky, ausgeführt.

Herzlich danke ich Herrn Prof. W. I. Romanow für das Interesse und das liebenswürdige Entgegenkommen, welches er für die vorliegende Arbeit gezeigt hat.

Über die Ramanspektren der Naphthalinderivate[1]).

Von **S. Ziemecki** in Warschau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Juli 1932.)

Der Verfasser untersuchte das Ramanspektrum des Naphthalins und der α- und β-Naphthalinderivate. Es ergaben sich bemerkenswerte Regelmäßigkeiten. Die intensivste Linie 1377 ist bei allen untersuchten Substanzen als charakteristisch gefunden worden. Auch einige andere Linien, wie 3058 und 1575, sind beständig, obgleich sie etwas größeren Schwankungen unterworfen sind. Die stärksten Linien der β-Derivate sind identisch oder weichen nur sehr wenig von den intensivsten Linien der α-Derivate ab.

A. Experimentelles.

Soweit dem Verfasser bekannt ist, sind bis jetzt nur zwei Ramanspektren der Naphthalinderivate untersucht worden[2]). Der Zweck dieser Arbeit war es, die Experimentaluntersuchungen auszudehnen, um empirische Regelmäßigkeiten aufzusuchen und die Erscheinungen bei isomeren α- und β-Derivaten zu vergleichen. Wie aus folgendem ersichtlich ist, sind positive Resultate erzielt worden, obgleich die Untersuchungen durch unerwartete Schwierigkeiten gehemmt wurden.

Die experimentelle Anordnung war dieselbe, die schon früher von mir ausführlich beschrieben wurde[3]). Hier sei nur erwähnt, daß die untersuchte Substanz in ein entsprechendes Glasrohr gegossen und von einem Paraffin-

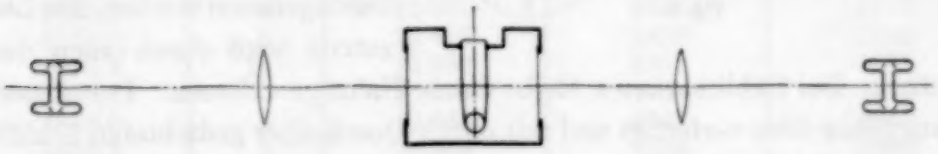


Fig. 1.

ölbade erhitzt wird, um sie auf diese Weise immer im flüssigen Zustande untersuchen zu können. Das Licht von zwei Heraeus-Quecksilberlampen wird mittels Kondensorlinsen in der Mitte des Rohres konzentriert (s. Fig. 1). Ich benutzte im allgemeinen den kleinen Glasspektrographen von C. Leiss (Berlin-Steglitz), welcher ungefähr 40 Å/mm im Gebiete zwischen 4000 bis 5000 Å ergibt. In manchen Fällen wurde auch der Spektrograph

[1]) Vorgelegt der Polnischen Akademie d. Wiss. von Prof. L. Natanson am 4. Juli 1932.

[2]) Siehe die Monographie von K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt, S. 337. Das Buch wird weiter unter der Abkürzung S. R. E. zitiert.

[3]) Bull. Acad. Pol. (A) 1930, S. 309.

Modell B derselben Firma mit einer etwa zweifachen Dispersion benutzt. Die Ilford Golden Iso-Zenith-Platten (H & D 1400) erwiesen sich als am meisten geeignet. Nur in sehr seltenen Fällen dauerten die Aufnahmen länger als 1 Stunde.

Längere Expositionszeiten waren in den meisten Fällen auch deshalb zwecklos, weil die von mir untersuchten Substanzen ohne Ausnahme im Spektrum einen starken kontinuierlichen Hintergrund bilden; bei längeren Aufnahmen unterdrückt nämlich dieser kontinuierliche Hintergrund die schwachen Ramanlinien vollständig. Das kontinuierliche Spektrum wird bedeutend geschwächt: 1. durch wiederholte Vakuumdestillation (eventuell -sublimation) der Substanz, 2. durch Anwendung größerer Dispersion. Die käuflichen Präparate wurden von mir vier- bis fünfmal bei einem Vakuum von einigen Tausendstel Millimetern Hg destilliert. Die in Fig. 2 dargestellte Anordnung erwies sich durchaus als zweckmäßig, weshalb sie kurz beschrieben sein möge.

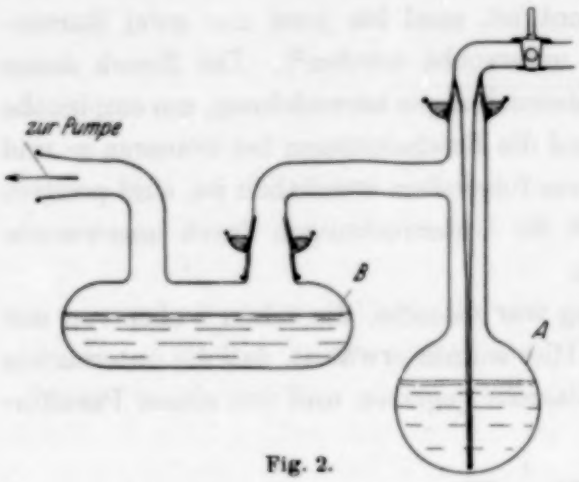


Fig. 2.

Der Destillierkolben *A* ist mit einer dickwandigen Kapillare versehen, durch welche während der ganzen Dauer der Destillation langsam Luftblasen durchgelassen werden. Der Luftzutritt wird durch einen Hahn reguliert. Bei Sublimationen bleibt dieser Hahn geschlossen. Der Apparat ist aus Sibor-Glas verfertigt und mit durch Quecksilber gedichteten Schliffen versehen. Das nötige Vakuum ist vermittelst einer Diffusionspumpe erreicht worden.

Die durch mehrfache Destillationen gereinigten Substanzen zeigten sich auch gegen die Lichteinwirkung beständiger als die ungereinigten. Die letzteren waren oft schon nach einer halben Stunde stark gefärbt, während die erstgenannten leicht einer mehrstündigen Wirkung des Lichtes der Quecksilberlampe standhielten und nur langsam eine schwache Färbung bekamen[1]). Es sei auch bemerkt, daß die benutzte Anordnung, in welcher das Licht dicke Schichten von Glas und Paraffinöl passieren muß und dadurch vom kurzwelligen Ultraviolett völlig befreit wird, gerade für die

[1]) Analoges ist auch von anderen Beobachtern beschrieben worden, siehe S. R. E., S. 82.

Untersuchung lichtempfindlicher Substanzen geeignet ist. Das Woodsche Verfahren, obgleich unzweifelhaft lichtstärker, wäre bei den hier untersuchten Substanzen kaum anwendbar.

Die Wellenlängen wurden mit Hilfe des blauen Argonspektrums bestimmt; es wurden die $1/\lambda^2$ ausgerechnet, was eine sichere Interpolation gestattete.

B. Resultate der Messungen.

1. Naphthalin. Diese Substanz wurde in geschmolzenem Zustande schon von Petrikaln und Hochberg[1]) untersucht. Ich wiederholte die Messungen, um einheitliches Beobachtungsmaterial zu erzielen. Da es mir gelang, einige Linien mehr zu bekommen und da ich auch durch Lichtfilterversuche die Zuordnung der Linie 4618 sichergestellt habe, so führe ich in Tabelle 1 meine gefundenen Werte an.

Ich benutzte Naphthalin für kalorimetrische Bestimmungen von Schering-Kahlbaum. Das Präparat wurde viermal im hohen Vakuum bei einer Temperatur von ungefähr 60° sublimiert. Bei Anwendung größerer Dispersion (Spektrograph Mod. B) erhielt ich mit einem Spalte von 0,04 mm eine gute Aufnahme in $3^1/_2$ Stunden. Es sei bemerkt, daß die in der Tabelle 1

Tabelle 1. Naphthalin.

Wellenlänge I. Å	Intensität	Frequenz ν cm^{-1}	Erregende Hg-Linie	Verschiebung $\Delta\nu$ cm^{-1}
5029,0	4	19879	4358	3059
4680,2	4	21361	4358	1577
4654,5	4	21478	4358	1460
4636,9	10	21560	4358	1378
4625,1	0	21615	4358	1323
4618,0	6	21648	4047	3057
4563,2	3	21909	4358	1029
4508,4	3	22175	4358	763
4458,1	3	22425	4358	513
4321,6	1	23133	4047	1572
4301,0	1	23244	4047	1461
4285,4	7	23329	4047	1376
4221,4	1	23682	4047	1023
4172,0	2	23963	4047	74[illegible]
4131,8	1	24196	4047	509
3858,2	3	25912	3663	1381
3848,4	2	25978	3655	1375
3842,9	7	26015	3650	1373

$\Delta\nu$[2]) = 511 (3), 742 (2), (763) (3), (1026) (3), (1323) (0), 1377 (10), 1460 (4), 1575 (4), 3058 (4).

[1]) A. Petrikaln u. J. Hochberg, ZS. f. phys. Chem. (B) **3**, 217, 1929.

[2]) Die nur einmal vorkommenden Frequenzen sind in den Tabellen in Klammern eingeschlossen.

angegebenen drei letzten ultravioletten Linien einer anderen Aufnahme, die mit kleiner Dispersion gemacht wurde, entnommen sind. Die Temperatur des geschmolzenen Naphthalins betrug ungefähr 85° C.

2. *α-Methylnaphthalin*, . Ich verfügte über ein Präparat der Firma Dr. Th. Schuchardt (Görlitz, Preuß. Schlesien). Die Substanz wurde einer fünfmaligen Hochvakuumdestillation unterworfen. Die Destillation fand statt bei einer Temperatur von ungefähr 60° C. Das so erhaltene Produkt war vollkommen farblos und nach 13stündiger Belichtung zeigte es nur eine kaum bemerkbare Verfärbung. Es trat ein starker kon-

Tabelle 2. α-Methylnaphthalin.

Wellenlänge I. Å	Intensität	Frequenz ν cm^{-1}	Erregende Hg-Linie	Verschiebung $\Delta\nu$ cm^{-1}
5027,4	4	19885	4358	3053
4682,2	6	21352	4358	1586
4655,7	1	21473	4358	1465
4648,6	1	21506	4358	1432
4636,6	10	21561	4358	1377
4619,8	4	21640	4047	3065
4586,6	2	21797	4358	1141
4572,7	1	21863	4358	1075
4562,7	1	21911	4348	1084
4552,8	0	21959	4339	1080
4496,3	3	22235	4358	703
4469,9	1	22366	4358	572
4459,5	1	22418	4348	577
4323,4	2	23124	4047	1581
4312,9	1	23180	Hg-Linie	—
4301,5	1	23240	4047	1463
4296,4	½	23269	4047	1436
4285,3	10	23330	4047	1375
4230,1	1	23633	4047	1072
4222,0	½	23678	4047	1027
4213,1	0	23728	4047	977
4164,1	5	24008	4047	697
4141,2	2	24140	4047	565
4131,7	1	24196	4047	509
4126,6	2	24226	4047	479
3889,9	1	25701	3663	1592
3879,9	2	25767	3655	1586
3874,2	4	25804	3650	1584
3857,2	4	25919	3663	1374
3848,8	2	25975	3655	1378
3843,3	6	26012	3650	1376
3747,1	1	26680	3650	708

$\Delta\nu$ = (479) (2), (509) (1), 571 (1), 700 (4), (708) (½), (977) (0), (1027) (½), 1078 (1), (1141) (2), 1376 (10), 1434 (1), 1464 (1), 1586 (6), 3059 (4).

tinuierlicher Hintergrund hervor. Absorptionsversuche zeigten, daß dieser wahrscheinlich als Fluoreszenzlicht von der Liniengruppe 4358 hervorgerufen wird. Die Aufnahmen wurden mit kleiner Dispersion gemacht. Die Linien $\lambda > 4000$ Å wurden bei einer Expositionszeit von 2 Stunden mit einem Spalte von 0,02 mm aufgenommen; die kürzeren Wellenlängen wurden auf einer Platte, die mit einem Spalt von 0,04 mm in einstündiger Exposition erhalten wurde, gemessen. Die Zuordnung der Linien wurde durch Lichtfilter kontrolliert; ich benutzte K_2CrO_4 ($^1/_{50}$%ige Lösung) für die Absorption der violetten und ultravioletten Linien und eine wässerige $^1/_{100}$%ige Fluoresceinlösung für die Absorption der blauen Linien.

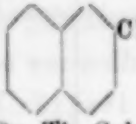
3. *β-Methylnaphthalin*,  . Ich verfügte über zwei Präparate. Das eine wurde mir von Dr. Th. Schuchardt, Chemische Fabrik, in einer größeren Menge geliefert. Die Substanz war chemisch rein, leider aber fluoreszierte sie im geschmolzenen Zustande, wahrscheinlich infolge minimaler Verunreinigungen, so intensiv blau, daß es absolut unmöglich war, irgendwelche Aufnahmen von Ramanlinien zu bekommen. Alle Bemühungen, das β-Methylnaphthalin durch Vakuumdestillation oder durch Destillation über Natrium bei Atmosphärendruck zu reinigen blieben erfolglos. Ein anderes Präparat stammte von Kahlbaum. Es war der Rest eines sehr alten Vorrates[1]). Das Kahlbaumsche Präparat war fluoreszenz-

Tabelle 3. β-Methylnaphthalin

Wellenlänge l. Å	Intensität	Frequenz ν cm^{-1}	Erregende Hg-Linie	Verschiebung $\Delta\nu$ cm^{-1}
4637,6[2])	10	21557	4358	1381
4618,4	4	21646	4047	3059
4511,7	5	22159	4358	779
4460,2	3	22415	4348	580
4324,9	2	23116	4047	1589
4315,9	4	23164	—	Hg-Linie
4305,6	1	23220	4047	1485
4286,7[2])	10	23322	4047	1383
4178,7	4	23925	4047	780
3850,2	1	25966	3655	1387
3844,6	4	26003	3650	1385

$\Delta\nu$ = (580) (3), 779 (4), 1382 (10), 1485 (1), 1589 (2), 3059 (4).

[1]) Das Präparat wurde dem Verfasser in liebenswürdigster Weise von Prof. L. Szperl, Leiter des Instituts für Organische Chemie der Warschauer Technischen Hochschule, zur Verfügung gestellt.

[2]) Die intensivsten Linien 4638 und 4287 waren auf mehreren Platten gut meßbar. Die hier mitgeteilten Werte dieser Linien sind Mittelwerte aus drei Messungen.

frei. Da ich davon nicht mehr als etwa 10 cm³ hatte, habe ich eine etwas modifizierte Mikroanordnung nach Dadieu[1]) angewandt. Trotz fünfmaliger Hochvakuumdestillation bekam ich auf den Platten einen starken kontinuierlichen Hintergrund, auf welchem nur die intensivsten Ramanlinien hervortraten. Die beste Aufnahme wurde bei einer Temperatur der geschmolzenen Substanz von ungefähr 38° C und bei einer Expositionszeit von 30 Minuten mit dem kleinen Spektrographen erhalten (Spalt 0,06 mm).

Tabelle 4. α-Chlornaphthalin.

Wellenlänge I. Å	Intensität	Frequenz ν cm^{-1}	Erregende Hg-Linie	Verschiebung $\Delta\nu$ cm^{-1}
5028,5	4	19881	4358	3057
4677,5	6	21373	4358	1565
4649,3	2	21503	4358	1435
4636,2	10	21563	4358	1375
4621,9	1	21630	4047	3075
4618,2	4	21648	4047	3057
4588,5	0	21788	4358	1150
4569,9	1	21876	4358	1062
4563,2	1	21909	4358	1029
4522,1	3	22108	4358	830
4509,3	0	22170	4348	825
4503,3	0	22200	4339	839
4489,3	1	22269	4348	726
4462,6	3	22403	4358	535
4459,2	1	22420	4358	518
4400,4	1	22719	4358	219
4320,4	5	23140	4047	1565
4313,7	3	23176	—	Hg-Linie
4299,5	1	23252	4047	1453
4295,7	2	23273	4047	1432
4284,8	10	23333	4047	1372
4228,3	0	23643	4047	1062
4221,0	0	23684	4078	832
4186,7	1	23878	4047	827
4168,5	0	23982	4047	723
4158,8	0	24038	4047	667
4136,2	1	24170	4047	535
4132,8	0	24190	4047	515
3886,5	3	25723	3663	1570
3879,7	1	25768	3650	1620
3876,9	2	25787	3655	1566
3871,7	5	25822	3650	1566
3857,7	5	25915	3663	1378
3848,4	2	25978	3655	1375
3843,4	10	26012	3650	1376
3764,6	1	26556	3650	832

$\Delta\nu$ = (219) (1), 516 (1), 535 (2), (667) (0), 724 (1), 831 (2), (1029) (1), 1062 (1), (1150) (0), 1375 (10), 1434 (2), (1453) (1), 1566 (6), (1620) (1), 3057 (4), (3075) (1).

[1]) S. R. E., S. 34.

4. α-Chlornaphthalin. Es wurde ein Präparat von Schering-Kahlbaum verwandt. Die Ramanlinien von $\lambda > 4000$ Å erhielt ich mit größerer Dispersion bei einer Expositionszeit von $1^1/_2$ Stunden (Spalt 0,08 mm); dabei wurde das Präparat ohne vorangehende Destillation verwendet. Die ultravioletten Streulinien wurden mit kleiner Dispersion bei einstündiger Expositionszeit aufgenommen (Spalt 0,06 mm); das α-Chlornaphthalin wurde vorher einer dreimaligen Vakuumdestillation unterworfen. Es wurden auch Aufnahmen mit einem Fluoresceinfilter vorgenommen.

5. β-Chlornaphthalin. Ein käufliches Präparat von β-Chlornaphthalin zeigte nach viermaliger Hochvakuumdestillation eine schwache gelbgrüne Färbung; die geschmolzene Substanz wurde nach einstündiger Belichtung tief braunrot gefärbt, und es war hoffnungslos, damit irgendwelche Versuche anzustellen. Herr Prof. L. Szperl hat sich die Mühe gegeben, reines β-Chlornaphthalin zu bereiten. Das mir von ihm gütigst zur Verfügung gestellte Präparat war farblos; nach fünfmaliger Hochvakuumdestillation (Temperatur 60 bis 65° C), erhielt ich eine Substanz, die in geschmolzenem Zustande wasserklar und lichtbeständig war. Es ergab sich aber sofort, daß bei Einwirkung des vollen Lichtes der Quecksilberlampe ein so starkes kontinuierliches Spektrum hervorgerufen wurde, daß auf diesem Hintergrunde alle Ramanlinien erloschen. Lichtfilterversuche zeigten, daß bei der Erregung des Kontinuums die Hauptrolle den violetten und ultravioletten Hg-Linien zukommt. Wurden jene durch eine $^1/_{40}$%ige Lösung von K_2CrO_4 absorbiert, so erhielt ich ein Spektrum wo in dem blauen und in dem blaugrünen Teil einige intensive Linien deutlich bemerkbar waren. Die in der Tabelle 5 angegebenen Zahlen bekam ich bei einer $1^3/_4$stündigen

Tabelle 5. β-Chlornaphthalin.

Wellenlänge I. Å	Intensität	Frequenz ν cm^{-1}	Erregende Hg-Linie	Verschiebung $\Delta\nu$ cm^{-1}
4681,3	4	21355	4358	1583
4653,1	4	21485	4358	1453
4637,0	10	21559	4358	1379
4574,8	2	21853	4358	1085
4563,6	3	21906	4358	1032
4509,4	5	22170	4348	825
4460,1	4	22415	4358	523
4428,0	3	22578	4358	360
4314,2	5	23174	—	(Hg 23177)

$\Delta\nu$[1]) = 360 (3), 523 (4), 825 (5), 1032 (3), 1085 (2), 1379 (10), 1453 (4), 1583 (4).

[1]) Alle Verschiebungen sind nur einmal beobachtet worden; die üblichen Klammern wurden weggelassen.

Exposition (Spalt 0,04 mm, Temperatur 60 bis 65° C). Das kontinuierliche Spektrum, obgleich durch K_2CrO_4 sehr geschwächt, blieb bestehen und verhinderte mich linienreichere Photographien zu bekommen.

6. Bromnaphthalin. Ich benutzte ein für optische Zwecke bestimmtes Präparat von Schering-Kahlbaum („Flüssigkeiten von bestimmten

Tabelle 6. α-Bromnaphthalin.

Wellenlänge l. Å	Intensität	Frequenz ν cm^{-1}	Erregende Hg-Linie	Verschiebung $\Delta\nu$ cm^{-1}
5031,2	3	19870	4358	3068
4678,2	6	21370	4358	1568
4652,2	3	21489	4358	1449
4636,3	10	21563	4358	1375
4621,1	4	21634	4047	3071
4589,0	0	21785	4358	1153
4570,9	1	21872	4358	1066
4518,8	2	22124	4358	814
4487,2	1	22280	4358	658
4461,9	3	22406	4358	532
4439,9	1	22517	4348	478
4416,7	1	22635	4358	303
4405,6	0	22692	4348	303
4393,5	1	22755	4358	183
4319,4	3	23145	4047	1560
4314,3	1	23173	—	Hg 23177
4300,7	0	23246	4047	1459
4295,6	1	23272	4047	1433
4283,9	10	23338	4047	1367
4263,0	0	23452	4078	1064
4243,8	1	23558	4047	1147
4228,5	1	23643	4047	1062
4184,4	1	23892	4047	813
4156,6	1	24052	4047	653
4140,6	0	24145	4047	560
4134,6	2	24180	4047	525
4126,7	2	24226	4047	479
4115,2	2	24294	4047	411
4026,2	1	24830	4047	125[1])
4018,3	0	24879	4047	174[1])
3886,7	1	25722	3663	1571
3881,0	0	25760	3663	1533
3877,1	1	25785	3655	1568
3871,0	2	25826	3650	1562
3857,8	1	25915	3663	1378
3847,8	1	25982	3655	1371
3842,8	3	26016	3650	1372

$\Delta\nu$ = (125) (1), (174) (0), (183) (1), 303 (1), (411) (2), 478 (1), 528 (3), (560) (0), 655 (1), 813 (2), 1064 (1), 1150 (1), 1373 (10), 1441 (3), 1533 (0), 1566 (6), 3069 (4).

[1]) Antistokessche Linien.

Brechungsexponenten"). Die Substanz hatte von vornherein eine ganz deutliche gelbe Färbung. Durch Einwirkung von Kohle (carbo medicinalis Merck) und darauffolgende Vakuumdestillation gelang es nur die Färbung zu schwächen. Nach fünfmaliger Destillation erhielt ich eine nur leicht gelbliche Substanz, die lichtbeständig war und die sich im vollen Lichte der Quecksilberlampe untersuchen ließ. So war es mir möglich, auch die ultravioletten und violetten Ramanlinien des α-Bromnaphthalins zu messen und so die Messungen von Dadieu und Kohlrausch[1]), die im blauen und grünem Spektralteile Aufnahmen machten, zu ergänzen.

Zwei Platten wurden ausgemessen. Ich erhielt sie mit dem kleinen Spektralapparat bei einer Expositionszeit von einer Stunde und mit einem Spalte von 0,06 mm.

C. Zusammenfassung der Resultate.

Es wurden die Ramanspektren von Naphthalin, α- und β-Methylnaphthalin, α- und β-Chlornaphthalin, α-Bromnaphthalin untersucht. Dabei ergaben sich folgende Gesetzmäßigkeiten.

1. *Die charakteristische Verschiebung* 1377 *ist allen untersuchten Substanzen gemeinsam; mit ihr sind immer Linien maximaler Intensität verbunden.*

Die kleinen Abweichungen vom Werte 1377[2]) liegen durchaus innerhalb der Fehlergrenzen. Man bedenke, daß die Genauigkeit der Linienbestimmungen bei den β-Verbindungen wegen des ausgeprägten kontinuierlichen Hintergrundes nicht sehr groß sein konnte.

2. *Auch die Frequenzen* 3058 *und* 1575 *sind beständig, obwohl die Schwankungen etwas größer als bei* 1377 *sind.*

Das Fehlen der Linie 3058 bei β-Chlornaphthalin ist durch Unvollständigkeit des Spektrums dieser Substanz zu erklären (s. S. 129). Überhaupt konnten ja nur die stärksten Linien der β-Verbindungen photographiert werden.

3. *Die intensivsten Ramanlinien der β-Derivate findet man auch bei den ihnen entsprechenden α-Verbindungen.*

Wie man auch diese Resultate erklären wollte, es ist doch die Rolle des gemeinsamen doppelten Ringsystems aller dieser Moleküle unverkennbar.

---

[1]) A. Dadieu u. K. W. F. Kohlrausch, Monatsh. f. Chem. **57**, 488, 1931.
[2]) Die individuellen Werte waren: 1377, 1376, 1382, 1375, 1379, 1373.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle Herrn Prof. Ludwig Szperl, Leiter des Instituts für Organische Chemie der Warschauer Technischen Hochschule, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Herr Prof. Szperl hat mich nicht nur durch seine wertvollen Ratschläge in chemischen Fragen unterstützt, sondern sich auch die Mühe gegeben, reines β-Chlornaphthalin herzustellen, wodurch meine Arbeit ganz wesentlich gefördert wurde.

Ein großer Teil der Kosten dieser Untersuchung ist durch die Mianowskische Stiftung gedeckt worden.

Warschau, Physikal. Laborat. d. Staatlichen Technikums, gegr. von H. Wawelberg und S. Rotwand, Juli 1932.

Messung der Leistung an Niederfrequenz-Endverstärkern.

Von **Viktor Babits** in Budapest.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juli 1932.)

Es wird eine leicht ausführbare Methode beschrieben zur Bestimmung der Leistung an Niederfrequenz-Endverstärkern; die Methode beruht auf der Messung einzelner Faktoren der Leistung. Mit dem Verfahren erzielte Ergebnisse werden aufgeführt.

I. Einleitung.

Die Bestimmung der Leistung an Niederfrequenz-Endverstärkern zählt zu den immer häufiger vorkommenden Problemen letzterer Zeit, doch kann man diese zumeist nur sehr angenähert schätzen.

Es wird also von Interesse sein, wenn wir eine Methode mitteilen, durch deren Hilfe die vom Lautsprecher aufgenommene elektrische Leistung ganz genau bestimmbar ist.

II. Grundlagen.

Es sollen zunächst die theoretischen Grundlagen der gestellten Frage erörtert werden.

An Hand von Fig. 1 sind folgende Größen bezeichnet; es ist

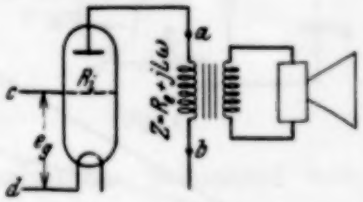


Fig. 1.

e_g die Gitterwechselspannung jener Elektronenröhre, deren Leistung im Anodenkreise zu bestimmen ist;

R_i der innere Widerstand der Röhre;

$Z = R_e + jL\omega$ der Scheinwiderstand im Anodenkreise;

R_e der Wirkwiderstand der Primärwicklung des an den Lautsprecher angeschlossenen Ausgangstransformators oder des Lautsprechers selbst;

L der Selbstinduktionskoeffizient;

ω die Kreisfrequenz;

D der Durchgriff der Elektronenröhre.

Ist i_a der Anodenwechselstrom, so kann man setzen

$$i_a = \frac{e_g}{D(R_i + R_e + jL\omega)},$$

und die Leistung im Kreise zwischen Punkt a und b ist:

$$W = i_a^2 \cdot R_e = e_g^2 \cdot R_e \cdot \left\{\frac{1}{D\,(R_i + R_e + j\,L\omega)}\right\}^2. \qquad (1)$$

Um nach dieser Formel die Leistung auswerten zu können, muß man die einzelnen Faktoren kennen oder bestimmen.

III. Bestimmung der Faktoren.

A) e_g ist mit Hilfe eines Röhrenvoltmeters meßbar.

B) R_e der Wirkwiderstand ist den tatsächlichen Betriebsverhältnissen entsprechend zu bestimmen. Die Wheatstonesche Brückenmethode ist also nicht benutzbar, weil dieser Widerstand — es handelt sich um eisenhaltige Spulen — von dem im Anodenkreise fließenden Gleich- und Wechselstrom abhängt.

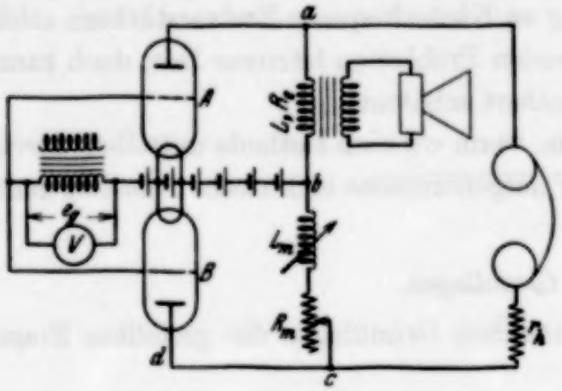


Fig. 2.

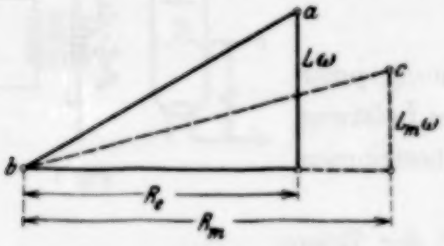


Fig. 3.

Die Meßanordnung zur Bestimmung von R_e ist in Fig. 2 dargestellt. Im Kreise zwischen Punkt a und b wollen wir die Leistung der Elektronenröhre A bestimmen, oder den wirksamen Widerstand — welcher von e_g und ω unabhängig ist — messen. In der Meßanordnung ist noch eine Röhre B aufgeführt — Meßröhre genannt —; diese muß vom gleichen Typ sein wie Röhre A, doch kann der Durchgriff von B auch etwas kleiner sein als von A. Um unsere Auseinandersetzungen zu vereinfachen, wurde angenommen, daß beide Röhren ganz gleich sind.

In den Anodenkreis der Röhre B ist die veränderbare eisenlose Selbstinduktion L_m und der gleichfalls veränderbare Widerstand R_m geschaltet. Laut der Schaltung bekommt Röhre B dieselbe Gitterwechselspannung wie Röhre A.

In Fig. 3 ist das Diagramm der Widerstände zwischen den Punkten $a - b$ und $b - c$ für den allgemeinsten Fall dargestellt. Die Anfangspunkte

der Anodenkreise der beiden Röhren a und c sowie der gemeinsame Punkt b sind auch hier aufzufinden. Werden die Vektoren mit den entsprechenden Strömen multipliziert, so verwandelt sich dieses Diagramm in ein Diagramm der Spannungen. Man erkennt leicht, daß ein zwischen Punkt a und c eingeschaltetes — mit großem Vorschaltwiderstand oder mit kleiner Vorschaltkapazität versehenes Telephon — einen Ton abgibt. Durch Veränderung von L_m und R_m kann man das Telephon zum Schweigen bringen, oder wenigstens ein Tonminimum erreichen.

Aus Fig. 3 ist ersichtlich, daß die Bedingung für das Verschwinden der Potentialdifferenz zwischen a und c ist:

$$R_e = R_m, \quad L = L_m.$$

(R_m enthält den gesamten Ohmschen Widerstand der Spule L_m.) Hier sei das Folgende bemerkt[1]). Bei der Bestimmung von R_e wurde der zwischen den Punkten $a - b$ vorhandene wirksame Widerstand durch einen Ohmschen Widerstand kompensiert. Dieser Wirkwiderstand ist infolge der auftretenden Hysteresis- und Foucaultverluste bekanntlich größer als der entsprechende Gleichstromwiderstand. Es ist also der Gleichstromwiderstand zwischen $b - c$ größer als der zwischen $a - b$. So erhält die Röhre B eine kleinere Anodenspannung als die Röhre A.

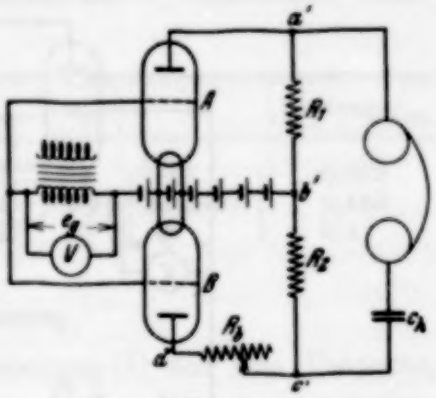


Fig. 4.

Unter Umständen kann diese Spannungsabnahme bedeutend sein. In solchem Falle muß zwischen den Punkten $d - c$ mit Hilfe einer Akkumulatorenbatterie so viel Spannung eingeschaltet werden, daß beim Tonminimum gleichzeitig die Röhren A und B dieselbe Anodenspannung haben. Das Anlegen dieser Gleichspannung ändert am Wesen der Messung nichts.

Ist keine Röhre B mit identischen, charakteristischen Daten wie Röhre A zu erhalten, so ist eine mit kleinerem Durchgriff zu wählen. Der Durchgriff spielt bei dieser Messung unter sämtlichen Daten der Röhre die entscheidende Rolle. Kleinerer Durchgriff ist deshalb zu wählen, weil die größere Verstärkung durch entsprechend gewählten Widerstand immer ausgeglichen werden kann.

---

[1]) Prof. Dr. H. Barkhausen hatte die Freundlichkeit, mich auf diesen Umstand aufmerksam zu machen.

Die Ausführung dieser Ausgleichung kann folgendermaßen erfolgen: Die Widerstände R_1 und R_2 (in Fig. 4) sind dem zu erwartenden Widerstande Z beinahe, untereinander aber genau gleich zu machen. Der Widerstand R_b ist demnach so einzustellen, daß das Telephon ein Tonminimum ergibt. R_b ist zwischen d und c in Schaltung 2 einzusetzen.

C) Wir schreiten zur Bestimmung des Faktors

$$\frac{1}{D(R_i + R_e + j L\omega)},$$

der in diesem Falle die Steilheit der dynamischen Charakteristik bedeutet. Dieser Faktor kann auch berechnet werden, da R_e und L als Resultate der früheren Messung, D und R_i als Daten der Röhre bekannt sind, oder durch bekannte Messungen bestimmbar sind. Es soll aber auch hier ein Meßverfahren beschrieben werden, welches, durchgeführt, gleichzeitig eine Kontrolle der unter B) angegebenen Messungen ergibt.

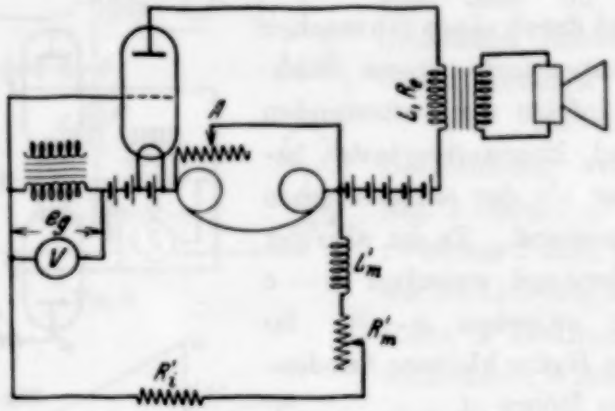


Fig. 5.

Man bildet (wie in Fig. 5 ersichtlich) einen neuen Kreis, bestehend aus zwei Ohmschen Widerständen, deren einer auf den Wert $R'_i = D R_i$ fest eingestellt werden kann, während der andere R'_m regulierbar ist, und aus der Selbstinduktion L'_m. An die Röhre wird die erlaubte e_g gelegt. In dem gemeinsamen Zweige der beiden Kreise ist ein Telephon mit kleinem Widerstand eingeschaltet. Im allgemeinen Fall gibt dieses einen Ton, doch man bekommt ein Tonminimum, wenn die Wechselströme der beiden Kreise gleich groß, aber um 180^0 in der Phase verschoben sind. Ist das der Fall, so kann man die Gleichungen

$$\frac{e_g}{D(R_i + R_e + j L\omega)} = \frac{e_g}{(R'_i + R'_m + j L'_m \omega)}$$

oder

$$\frac{1}{D(R_i + R_e + j L\omega)} = \frac{1}{R'_i + R'_m + j L'_m \omega}$$

ansetzen. Das besagt aber, daß in diesem Falle auch die folgenden Gleichungen zutreffen:

$$D(R_i + R_e) = R_i' + R_m', \quad DL = L_m'. \tag{2}$$

Der äußerst kleine Fehler, den das Telephon verursacht, kann durch Einschalten einer entsprechenden Selbstinduktion und eines Ohmschen Widerstandes beseitigt werden.

Der Faktor, der die Steilheit der dynamischen Charakteristik bedeutet, ergibt sich direkt aus den Meßergebnissen.

Wollen wir die eben beschriebene Messung als Kontrolle auffassen, so ist R_i' aus den bekannten Werten R_i und D zu berechnen und vorher einzustellen. Die Ergebnisse der Messung R_m' und L_m' sind dann in die Gleichungen (2) einzusetzen, um die neuen Werte R_e und L zu erhalten.

Folgende Tabelle enthält Messungsergebnisse, erhalten mit bekannten Röhren und mit einem mit Ausgangstransformator versehenen Lautsprecher.

Röhre	R_i	D %	R_e	L Henry	e_g	ω	Leistung Watt.
Philips B 405	2100	20,8	4800	2,1	8	$2\pi \cdot 1000$	0,032
Telefunken R_e 604 . .	1000	27,6	2970	2,35	29		0,148
Telefunken RV. 218 . .	3500	14,3	9800	3,85	25		0,4

IV. Zusammenfassung.

Die Leistung bestimmt sich laut Gleichung (1) aus drei Faktoren. e_g wird mit dem Röhrenvoltmeter gemessen. Zur Messung der beiden anderen Faktoren werden Meßverfahren angegeben.

Die Messungen wurden im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule zu Budapest ausgeführt. Ich möchte an dieser Stelle dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Dr. B. Pogány, meinen herzlichsten Dank aussprechen. Herrn Prof. Dr. H. Barkhausen bin ich für wertvolle Ratschläge ebenfalls zu innigstem Dank verpflichtet.

Budapest, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

Zur Frage nach der Dissoziation durch Stoß positiver Ionen.

[Erwiderung auf eine Arbeit von A. Schechter[1]).]

Von **Allan C. G. Mitchell** in New York.

(Eingegangen am 11. Juli 1932.)

A. Schechter[1]) hat kürzlich die Versuche von Leipunsky und Schechter[2]) über Dissoziation von Wasserstoff durch positive Ionen wiederholt. Bei diesen Versuchen werden K^+-Ionen (aus einer Kunsmanschen Anode) oder Li^+-Ionen (aus Spodumen) in eine Wasserstoffatmosphäre von einigen Hundertstel Millimeter Druck hineingeschossen. Kühlung mit flüssiger Luft bewirkt, daß durch Ionenstoß freigemachte Atome an den kalten Wänden des Wasserstoffbehälters niedergeschlagen werden. Eine zu Beginn des Versuches auch bei Abwesenheit einer die Ionen beschleunigenden Spannung zu beobachtende Druckabnahme geht auf thermische H_2-Dissoziation am heißen Glühdraht zurück; werden die Ionen durch ein angelegtes Feld beschleunigt, so wächst die Druckabnahme in der Zeiteinheit. In beiden Arbeiten I und II ergab sich nun, daß unterhalb eines kritischen Potentials (etwa 250 Volt für K^+ und 70 Volt für Li^+) keine Beschleunigung der Druckabnahme zu beobachten war. Schechter (II) weist darauf hin, daß diese Ergebnisse mit einem von mir ausgeführten Versuch[3]) im Widerspruch stehen, und kritisiert einige in meiner Arbeit enthaltenen Ansichten sowie gewisse Auswertungen meiner Versuchsergebnisse.

In meinen Versuchen wurden Li-Ionen (aus Spodumen) und Cs-Ionen (aus Pollucite) auf Wasserstoff geschossen; die Versuchsanordnung war die gleiche wie in I mit dem Unterschied, daß wie in den späteren (II) Versuchen von Schechter das McLeod-Manometer durch ein Piranisches ersetzt war.

In meinen Experimenten wuchs die sekundliche Druckabnahme bis hinunter zu Spannungen von etwa 15 bis 20 Volt; auch war die Beschleunigung der Druckabnahme unabhängig von der Spannung sowohl für Li^+-

---

[1]) A. Schechter, ZS. f. Phys. **75**, 671, 1932; wird im Text als II zitiert werden.

[2]) A. Leipunsky u. A. Schechter, ebenda **59**, 857, 1930; wird im Text als I zitiert werden.

[3]) A. C. G. Mitchell, Journ. Frankl. Inst. **210**, 269, 1930; im Text als III zitiert.

als auch für Cs^+-Ionen. In einer weiteren Versuchsreihe wurden die Ionen zunächst durch eine Potentialdifferenz von 90 Volt zwischen Glühdraht und einem 2 mm hiervon entfernten Gitter beschleunigt und dann durch ein gleich großes Gegenpotential zwischen dem ersten und einem weitere 2 mm entfernten zweiten Gitter abgebremst. Die Druckabnahme war unabhängig davon, ob das zweite Gitter die Gegenspannung trug oder nicht (vgl. Fig. 6 in III). Die Wichtigkeit dieses Versuchs liegt in dem in ihm enthaltenen Nachweis, daß *die Geschwindigkeit der Druckabnahme von der kinetischen Energie der positiven Ionen nicht abhängt*; denn die Zahl der Zusammenstöße des Ions auf seinem Weg durch eine 4 mm dicke Wasserstoffschicht ist bei dem verwendeten Druck zu vernachlässigen. In seiner Besprechung meiner Arbeit geht Schechter auf diesen Versuch nicht ein, und hat auch, soweit ich sehen kann, kein analoges Experiment ausgeführt.

Schechter beanstandet meine Berechnung der Zahl der H_2-Moleküle, die pro eintretendes Ion verschwinden. In III habe ich dies überschlagsmäßig für die Versuchsanordnung I durchzuführen versucht, bei der starke sekundliche Druckabnahmen unter der Einwirkung eines sehr kleinen Ionenstromes (10^{-7} Amp. Li^+) zu beobachten waren. Ich bestimmte die Unterschiede in der Neigung der Kurve, die den Wasserstoffdruck als Funktion der Zeit darstellt, bei an- und abgeschaltetem Feld *mittelte* ich über alle in I, Fig. 4 angegebenen Beobachtungspunkte und erhielt so das Resultat, daß jedes positive Ion etwa 1000 H_2-Moleküle zum Verschwinden bringt. Durch Stöße erster Art zwischen Ion und Molekülen läßt sich eine so große Zahl von Dissoziationsprodukten nicht erklären. Schechter beanstandet es nun, daß diese Berechnung mit Hilfe der verschiedenen Neigungen im *Druck-Zeitdiagramm* durchgeführt wurde, da die Druckabnahme logarithmisch verläuft und man deshalb $\log p$ gegen t auftragen sollte. Diese Bemerkung ist an sich ganz richtig, doch muß zur Rechtfertigung meiner Rechnung angeführt werden, daß meine Mittelung über alle Versuchspunkte den Abweichungen vom geradlinigen Verlauf weitgehend Rechnung trägt. Für meine Überschlagsrechnung, um die es sich ausschließlich handelte, spielte die geringe Abweichung vom linearen Verlauf keine Rolle und konnte das Resultat nicht wesentlich fälschen. Die Rechnungen Schechters, nach denen weniger als ein H_2-Molekül pro Li^+-Ion verschwindet, beziehen sich auf neue Versuche (Fig. 4 in II), bei denen der Li-Ionenstrom $6 \cdot 10^{-6}$ Amp. beträgt (30mal so viel wie in den von mir berechneten älteren Experimenten), während die sekundliche Druckabnahme ebenso groß oder kleiner gefunden wird.

Meine Bemerkung über die Bildung von Alkaliwasserstoffen habe ich rein vermutungsweise vorgebracht. Neuere Versuche von Kunsman und Nelson[1]) unter Verwendung eines anderen Glühdrahtes haben gezeigt, daß die Steigerung der sekundlichen Druckabnahme bei Anwesenheit eines die Ionen beschleunigenden Feldes auf eine chemische Reaktion am Glühfaden zurückgeht, die durch das Entweichen positiver Ionen bedingt wird. Diese Versuche stellen eine weitere Stütze für meine Auffassung dar, daß die Steigerung der Druckabnahme wahrscheinlich nicht auf eine durch Ionenstoß bewirkte Molekulardissoziation zurückgeht.

New York, U. S. A., Physics Department, New York University, University Heights.

[1]) C. H. Kunsman u. R. A. Nelson, Phys. Rev., 15. Juli 1932.

Eine Doppelbande des festen Chlorwasserstoffs[1]).

Von **G. Hettner** in Berlin.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 6. August 1932.)

In derjenigen Spektralgegend, in der die Rotationsschwingungsbande des gasförmigen Chlorwasserstoffs liegt, wurde bei 87° abs. eine Doppelbande des festen Chlorwasserstoffs gefunden. Bei 20° abs. verschwindet der langwellige Teil der Bande fast vollständig. Die Möglichkeiten für eine Deutung der Bande werden diskutiert. Es ergibt sich, daß wahrscheinlich auch im festen HCl eine, wenn auch stark gestörte, Rotation der Moleküle möglich ist, so daß auch hier eine Rotationsschwingungsbande vorzuliegen scheint.

In der letzten Zeit ist mehrfach die Frage diskutiert worden, ob in Molekülkristallen eine Rotation der Moleküle wie in Gasen möglich ist. Diese Frage, die man früher wohl unbedenklich verneint hätte, ist dadurch aufgetaucht, daß beim festen Orthowasserstoff, wie zuerst K. F. Bonhoeffer und P. Harteck[2]) festgestellt haben, eine derartige Rotation angenommen werden muß. Da sich nämlich die Schmelz- und Verdampfungswärmen von Para- und Orthowasserstoff nur unwesentlich unterscheiden, muß zwischen den Molekülen beider Stoffe im festen Zustand dieselbe Energiedifferenz angenommen werden wie im gasförmigen Zustand, nämlich ein Rotationsquant. Ferner haben dieselben Verfasser[3]) darauf hingewiesen, daß die hohe Dielektrizitätskonstante des Eises dicht unterhalb seines Schmelzpunktes dafür spricht, daß in diesem Temperaturgebiet eine Einstellungsmöglichkeit der Dipolachsen der Moleküle wie beim flüssigen Wasser vorhanden ist.

Von L. Pauling[4]) werden in einer theoretischen Untersuchung gewisse Umwandlungspunkte von Kristallen darauf zurückgeführt, daß mit steigender Temperatur am Umwandlungspunkt Rotation einsetzt. Er nimmt an, daß bei tiefer Temperatur die Moleküle unter dem Einfluß einer von der Orientierung abhängigen potentiellen Energie Pendelschwingungen um bestimmte Gleichgewichtslagen ausführen, während bei höherer Temperatur ihre kinetische Energie zu einer mehr oder minder gleichförmigen Rotation ausreicht. Pauling stützt seine Annahme, indem er aus dem Verlauf der spezifischen Wärme eine Abschätzung der Umwandlungstemperatur gewinnt, aber von einem sicheren Nachweis kann man wohl nicht sprechen.

---

[1]) Eine vorläufige Mitteilung erschien in den Naturwissensch. **19**, 815, 1931.
[2]) K. F. Bonhoeffer u. P. Harteck, ZS. f. phys. Chem. (B) **4**, 113, 1929.
[3]) K. F. Bonhoeffer u. P. Harteck, ebenda (B) **5**, 293, 1929.
[4]) L. Pauling, Phys. Rev. **36**, 430, 1930.

Da sich bei Gasen die Molekülrotation am deutlichsten in den Rotations- und Rotationsschwingungsspektren bemerkbar macht, schien es mir wünschenswert, zu untersuchen, ob sich Spektra ähnlichen Charakters auch bei Molekülkristallen nachweisen lassen. Am günstigsten sind hierfür zweiatomige Moleküle, da nur deren Rotationsspektra theoretisch vollständig gedeutet sind. Naturgemäß kommen nur unsymmetrische Moleküle in Betracht, da die Existenz des Rotationsschwingungsspektrums an die optische Aktivität der Kernschwingung, die des Rotationsspektrums an das Dipolmoment des Moleküls geknüpft ist. Wesentlich ist ferner ein möglichst kleines Trägheitsmoment des Moleküls, das zu großen Rotationsquanten und damit zu besserer Auflösbarkeit des Spektrums führt. Hiernach kommen in erster Linie die festen Halogenwasserstoffe in Frage. Die Unbequemlichkeit, bei tiefer Temperatur arbeiten zu müssen, läßt sich nicht vermeiden, da der Schmelzpunkt aller in Betracht kommenden Molekülkristalle unterhalb der Zimmertemperatur liegt.

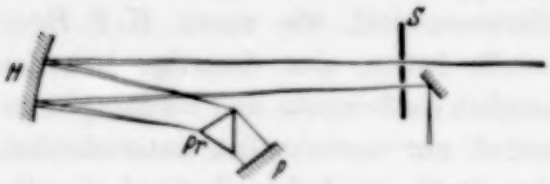


Fig. 1. Spektrometer.

Die vorliegenden Versuche wurden mit festem Chlorwasserstoff bei 87 und 20° abs. angestellt. Es wurde dasjenige Spektralgebiet untersucht, in dem die Rotationsschwingungsbanden des Gases liegen. Der Spektralbereich des reinen Rotationsspektrums wurde bisher nicht untersucht, da hier erhebliche experimentelle Schwierigkeiten zu erwarten sind.

Versuchsanordnung. Die Strahlung eines Nernstbrenners wurde mit einem Autokollimationsspektrometer zerlegt, das in Fig. 1 schematisch gezeichnet ist. S ist ein Doppelspalt, H ein Hohlspiegel von 50 cm Brennweite, Pr ein 60°-Flußspatprisma, dessen Flächen 4,2 × 5,5 cm² groß waren. Das Prisma wurde zusammen mit dem Planspiegel P gedreht mit Hilfe einer Schraube von 0,25 mm Ganghöhe, die mit einer großen in 250 Teile geteilten Trommel versehen war. Die Schraube war bei einer früheren Prüfung einwandfrei befunden worden. Die Trommel wurde mit einer biegsamen Welle vom Platze des Beobachters aus gedreht und ihre Einstellung mit einem Fernrohr abgelesen. Das Spektrometer wurde so justiert, daß das Licht der D-Linie das Prisma symmetrisch passierte. Mit Hilfe der bekannten Brechungsquotienten des Flußspats ließen sich dann die Wellenlängen als Funktion der Trommeleinstellung berechnen. Zur genauen Eichung aber wurde die Rotationsschwingungsbande des gasförmigen Chlorwasserstoffs aufgenommen und mit den Messungen von C. F. Meyer

und A. A. Lewin[1]) verglichen. Da der feste Chlorwasserstoff nur in dieser Spektralgegend Absorption besaß, war diese Eichung vollständig ausreichend.

Erst hinter dem Spektrometer passierte die Strahlung das Absorptionsgefäß. Gewöhnlich wählt man die umgekehrte Reihenfolge beider Apparate, besonders dann, wenn das Absorptionsgefäß nicht auf Zimmertemperatur bleibt, um eine Beeinflussung des Empfangsinstruments durch die Strahlung des Absorptionsgefäßes zu vermeiden. Hier aber erschien es wichtiger, eine ungleichmäßige Erwärmung der HCl-Schicht im Absorptionsgefäß durch die Strahlung des Nernstbrenners zu verhindern, die natürlich hinter dem Spektrometer um Größenordnungen geringer ist als vor ihm. Es ergab sich bald, wie sehr diese Vorsicht am Platze war. Die Versuche zeigten nämlich, daß die HCl-Schichten bei der geringsten Ungleichförmigkeit der Temperatur ungleichmäßig wurden und nach der kältesten Stelle hin sublimierten. Die Beeinflussung des Empfangsinstruments durch das Absorptionsgefäß erwies sich als durchaus erträglich, bei der Abkühlung wanderte der Nullpunkt um wenige Zentimeter, während der Messungen aber blieb er bis auf einige Millimeter konstant.

Der Apparat, von dem im wesentlichen das Gelingen der Versuche abhing, war das Absorptionsgefäß. Für seine Konstruktion waren folgende Gesichtspunkte maßgebend: Eine HCl-Schicht geeigneter Dicke mußte sich auf einer Platte aus einem für die Strahlung durchlässigen Material niederschlagen lassen. Dazu mußte diese Platte auf eine konstante tiefe Temperatur gebracht und auf dieser Temperatur für einige Stunden gehalten werden können. Da dies nur im Vakuum möglich ist, mußten noch zwei Fenster für den Eintritt und Austritt der Strahlung vorhanden sein. Keine Stelle des Raumes, in dem sich das HCl befinden sollte, durfte kälter als die Platte sein. In dem Spektralgebiet, in dem sich die Hauptschwingungsbande des Gases befindet, ist amorpher Quarz noch gerade genügend durchlässig. Es war nicht vorauszusehen, ob das kurzwellige, bis etwa 4 μ reichende Durchlässigkeitsgebiet des Quarzes auch für die Untersuchung des festen HCl ausreichen würde. Die Verwendung jedes anderen Materials hätte aber wesentlich größere Schwierigkeiten verursacht, da kein vakuumdichter Kitt bekannt ist, der tiefe Temperaturen verträgt, während man ja planparallele Quarzplatten mit Quarzwandungen verschmelzen kann. Glücklicherweise zeigte sich, daß das Absorptionsgebiet des festen Chlorwasserstoffs nicht über das Durchlässigkeitsgebiet des Quarzes hinausreichte.

[1]) C. F. Meyer u. A. A. Lewin, Phys. Rev. **34**, 44, 1929.

Nach einigen Vorversuchen erwies sich ein Absorptionsgefäß von der in Fig. 2 gezeichneten Form als brauchbar. Das ganze Gefäß ist aus Quarz hergestellt, P_1, P_2, P_3, P_4 sind aufgeschmolzene planparallele Quarzplatten von 1 mm Stärke, P_1 und P_4 haben 20 mm, P_2 und P_3 12 mm Durchmesser. Es wurde in der Nähe von P_2 und P_3 ein Bild des Spektrometerspaltes erzeugt. Die Größe der Platten übertraf dann den Querschnitt des Strahlenbündels an der betreffenden Stelle. Die Platten P_2 und P_3 haben 5 mm lichten Abstand. Der Raum zwischen ihnen bildet den unteren Teil des Gefäßes G. Sollte eine HCl-Schicht erzeugt werden, so wurde der äußere Mantel M evakuiert und dann das Gefäß G zunächst bis zu der mit N bezeichneten Linie mit flüssiger Luft oder mit flüssigem Wasserstoff gefüllt. Dann wurde in den Mantel M, wie weiter unten beschrieben, eine bestimmte HCl-Menge eingelassen, die sich auf der Außenseite von G bis zum Niveau N in anscheinend recht gleichmäßiger Schicht niederschlug. Darauf wurde das Gefäß G sofort mit flüssiger Luft oder flüssigem Wasserstoff vollgefüllt. Bei dieser Konstruktion muß also die Strahlung eine 5 mm starke Schicht von flüssiger Luft oder flüssigem Wasserstoff durchdringen, doch ist bei diesen Stoffen keine Absorption in dem hier benutzten Spektralgebiet zu erwarten. Bei der flüssigen Luft ergab sich auch in der Tat kein wesentlicher Einfluß auf die Strahlung. Soweit kleine Änderungen der Strahlungsenergie beobachtet wurden, können sie auf einer Änderung der Durchlässigkeit der Quarzplatten P_2 und P_3 infolge der veränderten Temperatur beruhen. Beim Einfüllen von flüssigem Wasserstoff dagegen gingen die Ausschläge auf etwa ein Drittel zurück. Wahrscheinlich beruhte dies auf einer Streuung der Strahlung an kleinen Gasbläschen. Der Wasserstoff siedete nämlich ziemlich stark, weil die Wärmeisolation in dem nicht verspiegelten Gefäß nicht sehr vollkommen war. Die Reduktion der Ausschläge auf ein Drittel beeinträchtigte zwar die Messungen nicht, jedoch zeigte sich eine gewisse Inkonstanz der Ausschläge, so daß die Genauigkeit der Messungen mit flüssigem Wasserstoff etwas geringer ist.

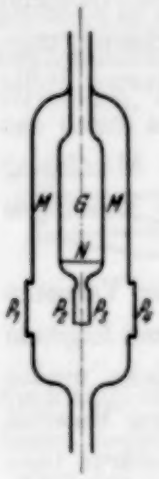


Fig. 2. Absorptionsgefäß.

Zur Messung der Strahlung diente ein Radiometer in der von mir[1]) angegebenen Form. Da sich bei den Vorversuchen zeigte, daß die Schichten im Verlauf von Stunden ihre Durchlässigkeit ein wenig änderten, schien es wichtiger, möglichst schnell messen zu können, als eine besonders hohe

[1]) G. Hettner, ZS. f. Phys. **47**, 499, 1928.

Empfindlichkeit zu erreichen. Es wurde daher ein Instrument von nur 5 sec Schwingungsdauer (Zeit bis zum ersten Umkehrpunkt) benutzt.

Die Entwicklung des Chlorwasserstoffs geschah durch Eintropfenlassen chemisch reiner Salzsäure in chemisch reine Schwefelsäure. Er wurde in einem mit flüssiger Luft gekühlten Ausfriergefäß kondensiert. Darauf wurde das Ausfriergefäß mit einer großen Vorratskugel verbunden und mit dieser zusammen evakuiert. Dann wurde die flüssige Luft entfernt, bis so viel HCl verdampft war, daß in der Kugel nahezu Atmosphärendruck herrschte. Da es nicht möglich war, aus allen Teilen der Apparatur durch Ausheizen die letzten Spuren von Feuchtigkeit zu entfernen, mußte es vermieden werden, den Chlorwasserstoff mit Quecksilber in Berührung zu bringen. Die Messung des Druckes in der Vorratskugel geschah deshalb mit einem Manometer, bei dem die Durchbiegung einer Quarzplatte unter dem Einfluß des äußeren Überdruckes mit Hilfe zweier aufgeklebter Galvanometerspiegel und eines Autokollimationsfernrohrs beobachtet wurde. In der Glasleitung, die von der Vorratskugel zum Absorptionsgefäß führte, befand sich zunächst eine Gasschleuse zum Einlassen kleiner Gasmengen, sodann ein Hitzdrahtmanometer zur Messung des Gasdruckes. Es bestand aus zwei Glasrohren, in denen je ein 10 cm langer, 0,03 mm starker Wolframdraht ausgespannt war; das eine Rohr war mit Luft von Atmosphärendruck gefüllt und zugeschmolzen, das andere stand mit der Glasleitung in Verbindung. Die beiden Wolframdrähte bildeten zwei benachbarte Zweige einer Wheatstoneschen Brückenanordnung, die beiden anderen Zweige waren zwei Normalwiderstände von 10 Ω. Die Rohre mit den Wolframdrähten befanden sich unmittelbar nebeneinander und waren gemeinsam von einem Kupferblechmantel umgeben. Dadurch wurde erreicht, daß sie sich stets auf gleicher Temperatur befanden und so der Einfluß von Temperaturschwankungen genügend eliminiert wurde. Als Meßinstrument diente ein Türmchengalvanometer. Mit einer Spannung von 0,3 Volt ergab sich eine genügende Empfindlichkeit gegen Druckänderungen in dem in Betracht kommenden Druckbereich. Durch Parallelschalten von Widerstand zu einem der Normalwiderstände wurde die Anordnung genau abgeglichen für den Fall, daß sich auch der zweite Wolframdraht in Luft von Atmosphärendruck befand. Für andere Drucke oder Füllung mit HCl wurden aber der größeren Bequemlichkeit wegen die Brückenzweige unverändert gelassen und die Ausschläge des Galvanometers abgelesen. Je nach dem Druckbereich mußte durch geeignete Vorwiderstände vor dem Galvanometer dafür gesorgt werden, daß die Ausschläge nicht zu groß wurden. Die Anordnung wurde zunächst sowohl für Luft wie für HCl durch Vergleich mit einem Quecksilbermano-

meter geeicht und dann erst mit der übrigen Glasapparatur verbunden. Das Volumen der Glasleitung von der Gasfalle bis zu einem vor dem Absorptionsgefäß befindlichen Hahn wurde gemessen, so daß aus dem am Hitzdrahtmanometer abgelesenen Druck die hier befindliche HCl-Menge berechnet werden konnte. Durch Öffnen des erwähnten Hahns konnte diese HCl-Menge ins Absorptionsgefäß eingelassen werden.

Da vermieden werden mußte, daß das HCl mit Hahnfett in Berührung kam, wurden alle Schliffe mit festem Paraffin verkittet und alle Hähne mit einem geeigneten Gemisch aus festem und flüssigem Paraffin geschmiert. So kam das HCl nur mit Glas, Quarz, Paraffin und dem Draht des Hitzdrahtmanometers in Berührung.

Die Messungen. Da bei der Messung der einfallenden Strahlung das Absorptionsgefäß sich in genau demselben Zustand befinden mußte wie bei der Messung der vom HCl durchgelassenen Strahlung, mußte es bei den Messungen stets mit flüssiger Luft oder flüssigem Wasserstoff gefüllt sein. Es wurde dann zunächst die einfallende Strahlung in einem bestimmten Spektralbereich gemessen. Die Breite der Spektrometerspalte betrug meist 0,2 mm, was einem Wellenlängenbereich von 0,02 μ oder 15 cm^{-1} in der Gegend von 3,7 μ entsprach, in der die Bande gefunden wurde. Der Abstand der Meßpunkte war meist fünf Trommelteile, entsprechend 0,006 μ oder 5 cm^{-1}. Die Ausschläge betrugen etwa 30 bis 70 mm im Bereich der Bande. Nachdem die Glasleitung mit einer geeigneten Menge HCl gefüllt war, wurde diese zunächst in folgender Weise gereinigt: Sie wurde in einem in der Leitung befindlichen U-Rohr mit flüssiger Luft kondensiert, dann wurde die flüssige Luft schnell durch Äther-Kohlendioxyd ersetzt, so daß das HCl verdampfte und etwaige Spuren von Feuchtigkeit zurückbleiben mußten. Darauf wurde das HCl bei geeignetem Stande der flüssigen Luft (bzw. flüssigen Wasserstoffs) im Absorptionsgefäß in dessen Mantel eingelassen. Sobald das Hitzdrahtmanometer die völlige Kondensation anzeigte, wurde das Absorptionsgefäß mit flüssiger Luft vollgefüllt. Dann wurde das gleiche Spektralintervall in derselben Weise wieder durchgemessen. Vorversuche hatten ergeben, daß HCl-Mengen von etwa 0,3 cm^3, bezogen auf Atmosphärendruck und Zimmertemperatur, eine für die Messungen geeignete Durchlässigkeit, nämlich etwa 30 bis 50 % in den Minima besaßen. Die Dicke der Schicht läßt sich hieraus nur unter der Annahme berechnen, daß die gesamte von HCl eingenommene Fläche gleichmäßig bedeckt war, was nicht nachgeprüft werden konnte. Diese Fläche betrug etwa 8,4 cm^2, die Dichte des festen HCl ist 1,51 g/cm^3. Daraus ergibt sich eine Schichtdicke von 0,4 μ, so daß die Strahlung also etwa 0,8 μ durchsetzte.

Das entspricht etwa 0,8 mm gasförmigem HCl von Atmosphärendruck und Zimmertemperatur. Diese Schichtdicke erscheint gering, da man die Bande des gasförmigen HCl meist bei viel größerer Schichtdicke aufgenommen hat. Aber C. F. Meyer und A. A. Lewin[1]) finden bei einer Schicht von 1 mm immerhin noch etwa 40% Absorption im Maximum einer der stärksten Linien. Da aber auch bei der besten bisher erreichten Auflösung das vom Spektrometerspalt bedeckte Intervall noch ein Vielfaches der Linienbreite ist, ist dieses Absorptionsvermögen nur ein scheinbares und würde bei einer Vergrößerung der Linienbreite durch Vermehrung der Dichte unter Konstanthaltung der HCl-Menge noch stark ansteigen. Das hier gefundene Ergebnis ist also durchaus mit der Annahme verträglich, daß das Absorptionsvermögen des festen HCl mit dem des Gases, auf gleiche Mengen bezogen, übereinstimmt.

Die Schicht konnte im auffallenden Licht direkt mit dem Auge beobachtet werden, da ja der Quarzmantel nicht verspiegelt war. Außerdem konnte auf der einen Seite des Absorptionsgefäßes ein Glühlämpchen, auf der anderen Seite ein unter 45° gestellter Spiegel in den Strahlengang eingeklappt werden, wodurch die Beobachtung der Schicht mit einem Fernrohr im durchfallenden Licht vor, zwischen und nach den Messungen möglich wurde. Schichten, deren Stärke für die Durchlässigkeitsmessungen in der Bande geeignet waren, machten sich im auffallenden Licht nur durch eine schwache Trübung der Quarzwandung, im durchfallenden Licht überhaupt nicht bemerkbar. Erst wesentlich dickere Schichten färbten das durchgehende Licht rötlich oder absorbierten es ganz.

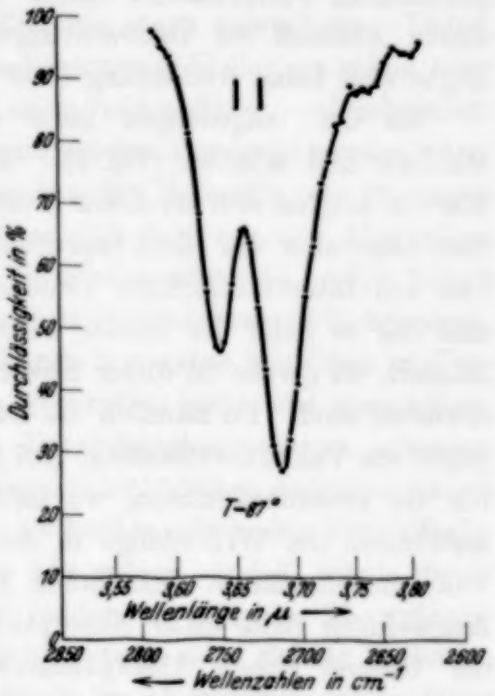


Fig. 3.

Fig. 3 zeigt eine der bei der Temperatur der flüssigen Luft erhaltenen Durchlässigkeitskurven. Als Abszissen sind die Wellenzahlen in cm^{-1} und die Wellenlängen in μ, als Ordinaten die durchgelassene Strahlung in Prozenten

[1]) C. F. Meyer u. A. A. Lewin, l. c.

der einfallenden Strahlung aufgetragen. Es handelt sich um eine Doppelbande, die ganz ähnlich aussieht wie die Bande des Gases, wenn sie mit einem Spektrometer aufgenommen wird, das die einzelnen Linien nicht zu trennen vermag. Die hier benutzte Auflösung hätte aber vollständig ausgereicht, Linien von diesem Abstand (21 cm^{-1}) zu trennen. Es wurde mehrfach zur Kontrolle die Bande des Gases aufgenommen, indem der Mantel des Absorptionsgefäßes mit gasförmigem HCl von etwa $^1/_3$ Atmosphäre Druck gefüllt wurde. Es ergab sich dann eine einwandfreie Auflösung in die einzelnen Linien, wodurch zugleich, wie oben erwähnt, eine genaue Eichung des Spektrometers ermöglicht wurde. Es wurde auch noch am festen HCl eine Durchlässigkeitskurve mit Spalten von nur 0,15 mm Breite aufgenommen, entsprechend einem Wellenzahlenintervall von 11 cm^{-1} und einem Abstand der Beobachtungspunkte von nur 2 cm^{-1}. Auch dabei zeigte sich keine Andeutung einer Feinstruktur.

An der langwelligen Seite der Bande zeigen sich einige kleine Maxima und Minima (Fig. 3). Auch an allen anderen aufgenommenen Kurven zeigten sich an dieser Stelle Maxima und Minima ähnlicher Größe. Ihre Lage aber war nicht reproduzierbar. Es ist anzunehmen, daß es sich hier um Interferenzeffekte zwischen der direkt durchgehenden Strahlung und der in jeder der beiden Schichten mehrfach reflektierten Strahlung handelt, da gerade in dieser Spektralgegend solche Effekte am ehesten zu erwarten sind. Da nämlich die Dicke jeder Schicht (0,4 μ) ziemlich klein gegen die Vakuumwellenlänge (3,7 μ) ist, können wesentliche Interferenzen nur da zustandekommen, wo infolge eines besonders hohen Brechungsquotienten die Wellenlänge in der Schicht wesentlich kleiner ist als die Vakuumwellenlänge. Ein hoher Brechungsquotient ist aber nur auf der langwelligen Seite einer Absorptionsbande vorhanden. Außerdem ist in der Gegend hohen Absorptionsvermögens diejenige Strahlung, die die Schicht mindestens dreimal durchsetzt hat, zu schwach, um Interferenzen zu ergeben. Es kommt also in der Tat nur das langwellige Ende der Bande für solche Effekte in Betracht.

Natürlich wurde nicht nur in dem Spektralgebiet der Bande gemessen, sondern das Gebiet von etwa 1,5 μ bis zur Durchlässigkeitsgrenze des Quarzes (etwa 4,15 μ) durchsucht. Hierzu wurden Schichtdicken benutzt, die etwa doppelt so groß waren wie für die Untersuchung der Bande. Es ergab sich aber außer de · großen Bande bei 3,7 μ keine mit Sicherheit feststellbare Selektivität in diesem Gebiet. Im besonderen war auch in der Gegend, in der sich die Oberschwingung des Gases befindet, keine Spur von selektiver Absorption festzustellen. Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß sich

bei noch viel dickeren Schichten doch eine Oberschwingung bemerkbar machen könnte, aber jedenfalls würde das Intensitätsverhältnis zur Hauptschwingung wesentlich kleiner sein als beim Gas.

Die bei diesen Messungen benutzte Schicht zeigte bei 4 μ etwa 90% Durchlässigkeit. Nach kürzeren Wellen hin verringerte sich die Durchlässigkeit allmählich, wenn man von der Bande selbst absieht. Sie betrug bei 1,5 μ etwa 60%. Doch verhielten sich mit der gleichen HCl-Menge hergestellte Schichten nicht immer ganz gleich. Da die Schichten auf Quarzplatten niedergeschlagen wurden und daher im wesentlichen zwei freie Quarzoberflächen durch zwei freie HCl-Oberflächen ersetzt wurden, kann im Gebiet der normalen Dispersion der Reflexionsverlust nicht über einige Prozent hinausgehen. Es muß sich daher hauptsächlich um Streuverluste handeln, die nach kurzen Wellen hin stark anwachsen. Daher wurde davon abgesehen, noch weiter nach kürzeren Wellen zu gehen oder noch dickere Schichten zu untersuchen, da in beiden Fällen wahrscheinlich etwaige selektive Absorption von den Streuverlusten überdeckt worden wäre.

Über die Frage, ob innerhalb der Bande selbst Reflexion oder Streuung eine wesentliche Rolle spielen, oder ob es sich fast nur um Absorption handelt, läßt sich folgendes sagen. Da die Streuverluste an beiden Seiten der Bande bei einer wesentlich dickeren Schicht höchstens 10% betragen, können sie bei den für die Messung der Bande benutzten Schichten im Vergleich zu der starken hier auftretenden Absorption nicht viel ausmachen. Um etwas über die Reflexion in den Durchlässigkeitsminima aussagen zu können, wurde für die mit verschiedenen Schichtdicken aufgenommenen Reihen das Verhältnis der Logarithmen der beiden minimalen Durchlässigkeiten gebildet. Wenn es sich um reine Absorption handelt, würde dieses Verhältnis gleich dem Verhältnis der beiden maximalen Absorptionskoeffizienten, also unabhängig von der Schichtdicke sein. Sobald Reflexion hinzukommt, muß dagegen dies Verhältnis im allgemeinen einen Gang zeigen. Die Meßreihen, bei denen die minimalen Durchlässigkeiten von 14 und 25 bis 52 und 60% gingen, ergaben nun zwar Schwankungen dieses Verhältnisses bis zu 10% Abweichung vom Mittel, aber keinen Gang. Es ist daher nicht anzunehmen, daß das Reflexionsvermögen die Gestalt der Durchlässigkeitskurven wesentlich beeinflußt. Jedenfalls ist es ausgeschlossen, daß etwa eins der Minima allein durch ein Reflexionsmaximum zustande kommt. Wir werden deshalb von jetzt ab unsere Bande als Absorptionsbande bezeichnen.

Diskussion der Ergebnisse. Da die Absorptionsbande des festen HCl an fast derselben Stelle des Spektrums (Mitte bei 3,66 μ statt bei 3,46 μ)

wie die des Gases liegt, handelt es sich offenbar um dieselbe Kernschwingung wie beim Molekül des Gases, deren Frequenz durch die Wirkung der Nachbarmoleküle ein wenig verkleinert ist. Damit ist ein neuer Beweis geführt, daß es sich beim festen HCl um einen Molekülkristall handelt und daß die Gitterkräfte wesentlich kleiner sind als die Bindungskräfte des Moleküls. Auch im übrigen hat die Bande ein ähnliches Aussehen wie die des Gases, daher ist zunächst zu vermuten, daß sie auch in derselben Weise zu deuten ist. Das Molekül des Gases faßt man als einen oszillierenden Rotator auf, und die einzelnen Linien der Hauptrotationsschwingungsbande bei 3,46 μ kommen in Absorption durch den Übergang $0 \to 1$ der Schwingungsquantenzahl und die Übergänge $0 \to 1$, $1 \to 2, \ldots$, $1 \to 0$, $2 \to 1, \ldots$ der Rotationsquantenzahl zustande. Den Übergängen mit wachsender Rotationsquantenzahl entsprechen diejenigen Linien, die von der Mitte aus auf der Seite größerer Schwingungs- oder Wellenzahlen oder kleinerer Wellenlängen (in den Figuren dieser Arbeit links von der Mitte) liegen, den Übergängen mit abnehmender Rotationsquantenzahl die Linien auf der anderen Seite. Die Linien sind in erster Näherung äquidistant Auch der Abstand von der Mitte bis zu den ersten Linien auf beiden Seiten ist derselbe. Was die Intensitäten der Linien betrifft, so ergeben sich nach der Quantenmechanik die Wahrscheinlichkeiten der Rotationsübergänge proportional zur Rotationsquantenzahl l des oberen Zustandes. Wenn es sich nur um die Verhältnisse der Intensitäten der einzelnen Linien handelt, braucht man zu diesen Übergangswahrscheinlichkeiten nur noch den Boltzmannfaktor des Anfangszustandes $e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}}$ hinzuzufügen, wo

$$\varepsilon_l = l\,(l+1)\,\frac{h^2}{8\pi^2 J} \tag{1}$$

die Energie des l-ten Rotationszustandes und J das Hauptträgheitsmoment des Moleküls in bezug auf den Schwerpunkt ist.

Wenn man zur Abkürzung

$$\frac{h^2}{8\pi^2 J k T} = \tau$$

setzt, so wird der Boltzmannfaktor gleich $e^{-l(l+1)\tau}$ und man erhält durch Einsetzen der Zahlenwerte

$$\tau = \frac{15{,}2^0}{T}.$$

Setzt man die Intensität der ersten Linie auf der kurzwelligen Seite gleich 1, so ergeben sich für die Linien auf der kurzwelligen Seite die relativen Intensitäten

$$1, \quad 2e^{-2\tau}, \quad 3e^{-6\tau}, \ldots,$$

und für die Linien der langwelligen Seite

$$e^{-2\tau}, \quad 2e^{-6\tau}, \quad 3e^{-12\tau}, \ldots$$

Für das Gas ist ein Vergleich der gemessenen Linienintensitäten mit der Theorie von D. G. Bourgin[1]) durchgeführt worden, der zu einer leidlichen Bestätigung geführt hat.

Es liegt nun nahe, anzunehmen, daß beim festen HCl die Störungen durch die Nachbarmoleküle so groß sind, daß die Linienbreiten von der Größenordnung der Linienabstände werden und die Bande zu einem Kontinuum verschmilzt und daß im übrigen für den Intensitätsverlauf nur die wesentlich andere Temperatur zu berücksichtigen ist. In Fig. 4 sind nun die Einzellinien eingetragen (äquidistant, d. h. ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen Rotation und Schwingung und der höheren Glieder in der potentiellen Energie der Kerne), durch ihre Höhe sind die Intensitäten veranschaulicht, wie sie sich für $T = 87^0$ abs. ergeben. Ferner ist der bei 87^0 gemessene Intensitätsverlauf gezeichnet, d. h. es ist die Größe $100 - D$ aufgetragen, die beim Fehlen von Streuung und Reflexion das Absorptionsvermögen darstellen würde. Man sieht, daß keine Übereinstimmung besteht: der Abstand der gemessenen Maxima ist geringer als der zu erwartende[2]). Man müßte einen wesentlich kleineren Wert des Trägheitsmoments annehmen als beim Gas, was ganz unwahrscheinlich ist. Außerdem stimmt das Intensitätsverhältnis beider Seiten nicht.

Bei diesem Befund schien es wünschenswert, die Bande noch bei anderen Temperaturen zu untersuchen. Da das Absorptionsgefäß eine kontinuierliche Änderung der Temperatur nicht gestattete, wurden Messungen mit flüssigem Wasserstoff an Stelle der flüssigen Luft, also bei 20^0 abs. gemacht. Es wurden sechs Meßreihen aufgenommen, die trotz der oben erwähnten Schwankungen ganz gut übereinstimmten. Fig. 5 zeigt das Mittel aus drei mit Spalten von 0,2 mm Breite, entsprechend 15 cm^{-1}, aufgenommenen Reihen. Der Verlauf ist hier vollständig unsymmetrisch: die Durchlässigkeit hat auf der langwelligen Seite stark zugenommen. In Fig. 6 ist nun, genau wie in Fig. 4, der experimentelle und der theoretische Inten-

---

[1]) D. G. Bourgin, Phys. Rev. **29**, 794, 1927.

[2]) In der vorläufigen Mitteilung (Naturwissenschaften) wurde angegeben, daß der Abstand der Maxima näherungsweise das richtige Trägheitsmoment ergebe. Hierbei war der Abstand der Maxima proportional $\sqrt{T}$ gesetzt worden, was klassisch streng richtig wäre. Die obige genauere Betrachtung zeigt aber, daß bei der hier in Frage kommenden Temperatur schon merkliche Abweichungen von dieser Proportionalität auftreten.

sitätsverlauf für $T = 20^0$ abs. aufgetragen. Es zeigt sich, daß auch hier der theoretische Verlauf zu breit erscheint, daß aber die Unsymmetrie sehr gut wiedergegeben wird. Die Boltzmannfaktoren verursachen im Prinzip bei jeder Temperatur Unsymmetrie, hier bei 20^0 wird der Faktor schon für die erste Linie der langwelligen Seite wesentlich kleiner als 1, so daß ein ganz grober Unterschied zwischen beiden Seiten zustande kommt. Es befindet sich eben bei dieser Temperatur der größte Teil der Moleküle im Grundzustand, und nur in einem kleinen Teil ist der erste Rotationszustand angeregt.

Da diese Unsymmetrie wirklich auftritt, so können jedenfalls diejenigen Übergänge, die zu der langwelligen Seite der Bande beitragen, nicht

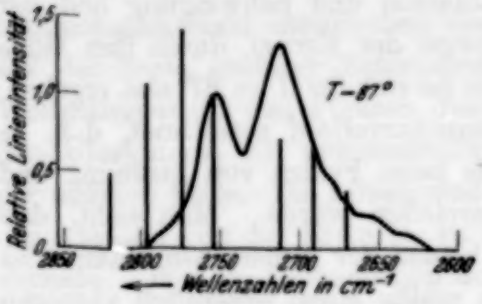


Fig. 4.

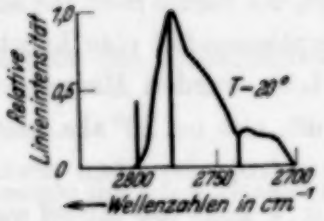


Fig. 6.

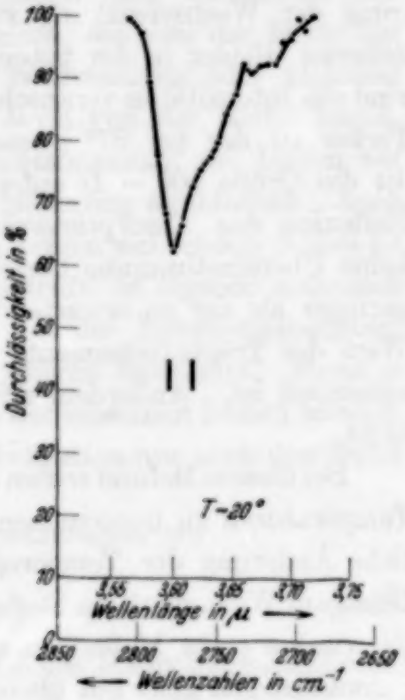


Fig. 5.

vom Grundzustand ausgehen, sondern von einem Niveau, das sich vom Grundniveau um einen Energiebetrag unterscheidet, der von der Größenordnung eines Rotationsquants ist.

Die Annahme, daß die Moleküle als freie räumliche Rotatoren betrachtet werden können, läßt sich nicht nur optisch, sondern auch am Verhalten der Molwärmen bei tiefen Temperaturen prüfen. Man kennt nämlich aus Messungen von Eucken und Karwat[1]), von Giauque und Wiebe[2])

[1]) A. Eucken u. E. Karwat, ZS. f. phys. Chem. **112**, 467, 1924.
[2]) W. F. Giauque u. R. Wiebe, Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 101, 1928.

und von Clusius[1]) den Verlauf der Molwärme des festen HCl bis herab zu 10° abs. Die direkt gemessenen C_p-Werte lassen sich bis zu etwa 35° abs. herauf in die C_v-Werte umrechnen. Der Verlauf von C_v ist in Fig. 7 eingetragen („experimentelle Kurve"). Es wurde nun unter der Annahme freier Drehbarkeit der Moleküle der Rotationsanteil der Molwärme berechnet (Fig. 7) „räumlicher Rotator"). Er verläuft zum Teil weit über der experimentellen Kurve. Da in Wirklichkeit durch das Hinzukommen anderer Freiheitsgrade die Molwärme nur noch größer sein könnte, so sieht man, daß unsere Annahme auch hier zu einem Widerspruch führt. Denkt man sich die Bewegungsfreiheit der Moleküle so weit eingeschränkt, daß sie als ebene Rotatoren zu betrachten wären, so erhält man einen anderen Verlauf der Rotationswärme („ebener Rotator"), der aber immer noch teilweise über der experimentellen Kurve liegt. Außerdem würde man auch in diesem Falle mit unserem optischen Ergebnis in Widerspruch kommen. Denn aus den Eigenwerten und Eigenfunktionen des ebenen Rotators ergibt sich, daß der Abstand der beiden der Mitte benachbarten Linien nicht doppelt so groß, sondern nur ebenso groß ist wie der Abstand je zweier benachbarter Linien und daß die Intensität von der Mitte aus abfällt. Es wäre also kein Grund für das Auftreten einer Doppelbande einzusehen.

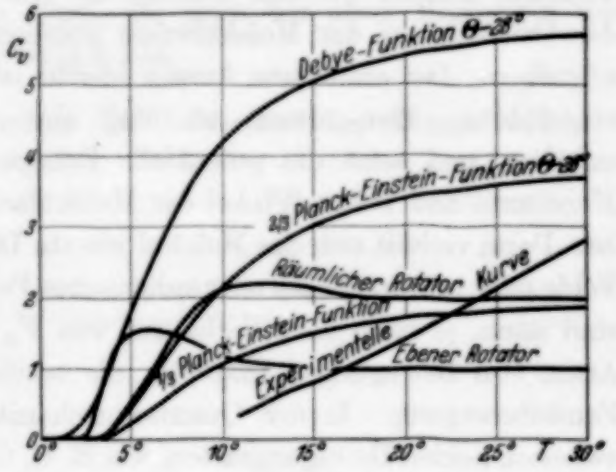


Fig. 7.

Man könnte nun daran denken, daß die Doppelbande durch Kombination der Kernschwingung des Moleküls mit den Gitterschwingungen des ganzen Kristalls entsteht. Solche Gitterschwingungen müssen ja vorhanden sein, und obgleich anzunehmen ist, daß sie optisch inaktiv sind, könnte sich ihre Kombination mit der Molekülschwingung optisch bemerkbar machen. Es würden sich dann also über jedes Kernschwingungsniveau die natürlich viel dichter aneinander liegenden Gitterschwingungsniveaus lagern. Die häufigste Frequenz der Gitterschwingungen müßte dann durch den halben Abstand der Absorptionsmaxima unserer Bande gegeben sein.

---

[1]) K. Clusius, ZS. f. phys. Chem. (B) **3**, 41, 1929.

Man erhält für diese Frequenz $\nu = 1{,}17 \cdot 10^{12}\,\mathrm{sec}^{-1}$. Identifiziert man diese Frequenz mit der Debyeschen Grenzfrequenz, so ergibt sich eine charakteristische Temperatur $\Theta = \frac{h\nu}{k} = 28^0$ und ein Verlauf der Molwärme C_v, wie er in Fig. 7 als „Debyefunktion $\Theta = 28^0$" gezeichnet ist. Da die wirkliche Molwärme wieder nur größer sein könnte, so ist unsere Annahme völlig unvereinbar mit der Erfahrung. Die Darstellung der empirischen C_v-Werte durch eine Debyefunktion ist, wie Eucken und Karwat sowie Clusius berechnen, bei den tiefsten Temperaturen möglich, aber nur mit dem viel höheren Wert $\Theta = 118^0$.

Wir kehren daher zur Betrachtung des Verhaltens der Energieniveaus eines einzelnen Moleküls zurück, machen aber nicht mehr die Annahme der freien Drehbarkeit, die ja in voller Strenge gar nicht erfüllt sein kann. Vielmehr suchen wir den Einfluß der Nachbarmoleküle durch eine von der Orientierung der Molekülachse abhängige potentielle Energie zu beschreiben. Der einfachste Ansatz hierfür ist wohl der auch von Pauling eingeführte: Man nimmt an, daß eine bestimmte Gleichgewichtslage existiert, und setzt die potentielle Energie gleich $V_0 \cos\vartheta$, wo V_0 eine Konstante und ϑ der Winkel der Molekülachse mit der Gleichgewichtslage ist. Dann verhält sich das Molekül wie ein Dipol im homogenen elektrischen Felde oder wie ein ebenes oder sphärisches Pendel im Schwerefeld. Klassisch sind dann, je nach dem Verhältnis von V_0 zur Energie des Pendels, zwei Arten von Bewegungen möglich: die oszillatorische und die rotatorische Pendelbewegung. In der Quantenmechanik gibt es keine scharfe Grenze zwischen beiden Bewegungsarten, wie E. U. Condon[1]) zeigt, der, wenigstens im Falle des ebenen Pendels, die Eigenwerte und Eigenfunktionen berechnet. Leicht zu übersehen sind nur die beiden Grenzfälle: Ist V_0 klein gegen die Energie, so verhält sich das Molekül wie ein freier ebener oder räumlicher Rotator, ist V_0 groß gegen die Energie, so führt es kleine, als harmonisch zu betrachtende Pendelschwingungen um die Gleichgewichtslage aus. Den ersten Grenzfall haben wir oben betrachtet und nicht bestätigt gefunden. Im zweiten Falle sind die Moleküle als ein- oder zweidimensionale harmonische Oszillatoren zu betrachten, und unsere Doppelbande müßte durch Kombination der Kernschwingung des Moleküls mit diesen Pendelschwingungen zustande kommen, deren Schwingungszahl wieder gleich dem halben Abstand der Absorptionsmaxima sein müßte. Die Energie der Pendelschwingungen würde einen Beitrag zur Molwärme liefern, der durch eine mit $^1/_3$ oder $^2/_3$ multiplizierte Planck-Einstein-Funktion mit der charak-

[1]) E. U. Condon, Phys. Rev. **31**, 891, 1928.

teristischen Temperatur 28° gegeben wäre. Auch diese Kurven liegen, wie Fig. 7 zeigt, oberhalb der experimentellen Kurve.

Es liegt also keiner der beiden Grenzfälle vor, und es ist nötig, den allgemeinen Fall zu behandeln. Es erscheint durchaus möglich, auf diese Weise das optische und thermische Verhalten des festen HCl zu erklären, und man würde dann unsere Bande in gewissem Sinne noch als Rotationsschwingungsbande bezeichnen können.

Ich beabsichtige, diese Untersuchungen theoretisch und experimentell weiterzuführen und hoffe, bald über weitere Ergebnisse berichten zu können.

Schließlich habe ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zu danken für die Gewährung von Mitteln für diese Arbeit und dem Kältelaboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt für die Überlassung von 4 Liter flüssigen Wasserstoffs.

Ferner danke ich meiner Frau, die mich bei allen Messungen und Rechnungen unermüdlich unterstützt hat.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, im August 1932.

Über den Bau der Atomkerne. II.

Von **W. Heisenberg**, zurzeit Ann Arbor, Michigan.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juli 1932.)

§ 1. Stabilität der Kerne gerader und ungerader Neutronenzahl. § 2. Streuung von γ-Strahlen am Atomkern. § 3. Die Eigenschaften des Neutrons.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchungen ist, festzustellen, inwieweit man die fundamentalen Schwierigkeiten in der Theorie des Atomkerns reduzieren kann auf die Frage nach der Existenz und nach den Eigenschaften des Neutrons. Im ersten Teil dieser Arbeit wurde insbesondere die Stabilität der Kerne gegenüber dem Zerfall durch α- und β-Strahlen unter diesem Gesichtspunkt diskutiert. Die Gesetzmäßigkeiten, die sich dort als maßgebend für die Struktur der radioaktiven Zerfallsreihen erwiesen, sollen im folgenden auch auf die leichteren, nicht radioaktiven Atomkerne angewendet werden und ermöglichen hier die Deutung einiger bekannter empirischer Regeln über die Systematik der Atomkerne, die zuerst von Beck[1]) angegeben wurden.

§ 1. Stabilität der Kerne. Nach den Untersuchungen von Teil I[2]) kann ein Kern dann unter Aussendung von β-Strahlen zerfallen, wenn durch

[1]) G. Beck, ZS. f. Phys. **47**, 407, 1928; **50**, 548, 1928.

[2]) In Teil I sind leider die Atomgewichte der Actiniumreihe nach Gamows Buch (Der Bau des Atomkerns und die Radioaktivität. Leipzig 1932) um vier Einheiten zu hoch angegeben worden. Die betreffende Tabelle lautet nach Rutherford, Chadwick und Ellis (Radiations from Radioactive Substances, Cambridge 1930) richtig:

Element	n_2	n_1	n_1/n_2
Pa	91	140	1,539
α			
Ac	89	138	1,551
β			
Ra Ac	90	137	1,522
α			
Ac X	88	135	1,535
α			
Ac Em	86	133	1,547
α			
Ac A	84	131	1,560
α			
Ac B	82	129	1,574
β			
Ac C	83	128	1,542
β			
Ac C'	84	127	1,512
α			
Ac D	82	125	1,524

Zufügung eines Protons zum Kern mehr Energie gewonnen wird, als zum Entfernen eines Neutrons aus dem so entstehenden Kern aufgewendet werden muß. Um die Stabilität der Kerne gegenüber β-Zerfall leicht zu übersehen, ist es daher am zweckmäßigsten, bei gegebener Gesamtmasse des Kerns ($n = n_1 + n_2$, n_1 Neutronenanzahl, n_2 Protonenanzahl) die Energie des tiefsten Zustandes als Funktion etwa von n_1 aufzutragen. Wenn durch einen Schritt von n_1 nach $n_1 - 1$ die Energie erniedrigt werden kann, so ist der betreffende Kern β-labil, sonst ist er gegenüber β-Zerfall stabil. Wird das Verhältnis n_1/n_2 zu klein, so wird der Kern durch Aussenden von α-Strahlen zerfallen.

In erster Näherung wird die Kurve, welche bei gegebener Masse n die Energie E als Funktion von n_1 darstellt, folgendes Aussehen haben (Fig. 1): Für $n_1 = 0$ verschwindet E, da die Protonen sich gegenseitig abstoßen, und da eine Bindung deswegen nicht zustande kommt. Die Energie sinkt dann mit zunehmendem n_1 zu einem Minimum, das etwas rechts von $\frac{n_1}{n_2} = 1$ liegen wird, und steigt wieder, bis sie bei $n_1 = n$ einen immer noch negativen Wert erreicht, der der Bindung eines nur aus Neutronen bestehenden Kerns entspricht. Wenn der Minimalwert der Kurve bei $\frac{n_1}{n_2} = a$ erreicht wird, so würden in dieser Näherung alle Kerne, für die $\frac{n_1}{n_2} > a$ ist, β-labil sein, dagegen alle anderen gegenüber β-Zerfall stabil. (In der Figur sind die labilen Kerne durch ein Kreuz, die stabilen durch einen Kreis markiert.) Dieses Bild bedarf jedoch nach den Resultaten von Teil I, § 5 einer Verfeinerung.

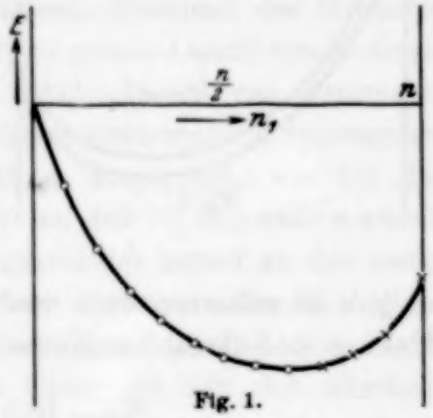


Fig. 1.

Betrachten wir zunächst die Atomkerne, bei denen n eine gerade Zahl ist. Wegen der besonderen Stabilität des Heliumkerns werden dort die zu geradzahligen Werten von n_1 und n_2 gehörigen Energien erheblich tiefer liegen, als die Energien der Zustände mit ungeradem n_1 und n_2 bei ungefähr gleichen Werten von n_1/n_2. Zur Darstellung der Energie als Funktion von n_1 werden wir also nicht eine, sondern *zwei* Kurven vom Typus der Fig. 1 zeichnen müssen, die eine für gerade n_1, n_2, die andere für ungerade n_1, n_2. Die zweite Kurve wird um ein ungefähr konstantes, d. h. von n_1

und n in erster Näherung unabhängiges Stück höher liegen als die erste Kurve (Fig. 2). Die Fig. 2 lehrt uns nun, daß auf der unteren Kurve bereits Punkte rechts vom Minimum zu stabilen Kernen gehören können, während auf der oberen Kurve auch noch Punkte links vom Minimum einen tiefer liegenden linken Nachbarpunkt besitzen, d. h. Kernen entsprechen, die durch Aussendung von β-Strahlen zerfallen können. Auf der oberen Kurve werden bei großer Gesamtmasse n die Kerne eventuell erst bei so kleinen n_1/n_2-Werten β-stabil, daß bereits vorher die α-Labilität einsetzt; in diesem Fall existieren überhaupt keine stabilen Atomkerne mit ungeradzahligen n_1 und n_2.

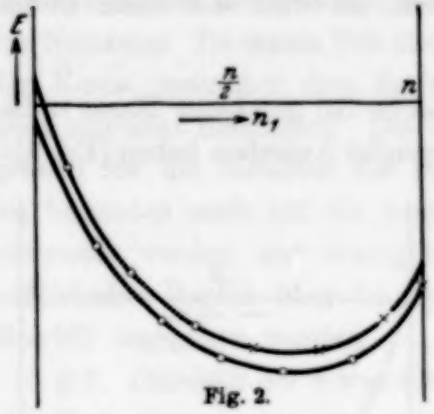


Fig. 2.

Formelmäßig wird man die Energie in der Nähe des Minimums etwa so darstellen können:

$$\left.\begin{aligned} E_{\text{gerad.}} &= A\left[n\left(\frac{n_1}{n}-b\right)^2 + C\right], \\ E_{\text{ungerad.}} &= A\left[n\left(\frac{n_1}{n}-b\right)^2 + C + c\right]. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Die Konstante b ist je nach dem Wert von n gleich oder etwas größer als $\frac{1}{2}$, c ist näherungsweise unabhängig von n_1 und n. Die Grenze zwischen β-labilen und β-stabilen Kernen wird also für gerade n_1 gegeben durch

$$E_{\text{gerad.}}(n_1) = E_{\text{ungerad.}}(n_1 - 1), \quad (2)$$

d. h.

$$n\left(\frac{n_1}{n}-b\right)^2 = n\left(\frac{n_1-1}{n}-b\right)^2 + c$$

und

$$\frac{n_1}{n} = b + \frac{1}{2}\left(c + \frac{1}{n}\right) \approx b + \frac{c}{2}. \quad (3)$$

Für ungerade n_1 ergibt sich diese Grenze aus der Gleichung

$$E_{\text{ungerad.}}(n_1) = E_{\text{gerad.}}(n_1 - 1), \quad (4)$$

d. h.

$$n\left(\frac{n_1}{n}-b\right)^2 + c = n\left(\frac{n_1-1}{n}-b\right)^2$$

und

$$\frac{n_1}{n} = b + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{n} - c\right) \approx b - \frac{c}{2}. \quad (5)$$

Wächst n über einen bestimmten Wert, so wird die Grenze der α-Labilität über $b - \frac{c}{2}$ hinausrücken, dann gibt es keine stabilen Kerne mit ungeraden

n_1 und n_2 mehr. Wächst n weiter, so wird schließlich die Grenze der α-Labilität auch über $b + \frac{c}{2}$ hinausrücken, dann gibt es überhaupt keine stabilen Kerne mehr. Empirisch sind nur die Kerne H 2, Li 6, B 10, N 14 mit ungeraden n_1 und n_2 als stabil bekannt. In den radioaktiven Zerfallsreihen gibt es noch einige Elemente mit ungeraden n_1 und n_2, die alle entsprechend der eben diskutierten Gesetzmäßigkeit durch Aussendung von β-Strahlen zerfallen[1]).

Bei den Kernen mit ungerader Gesamtanzahl n wird kein erheblicher energetischer Unterschied zwischen den Kernen mit geradem oder ungeradem n_1 bestehen; denn da das Paulische Ausschließungsprinzip ebenso für Protonen wie für Neutronen gelten soll, wird es auch energetisch ungefähr gleich günstig sein, die Protonen oder die Neutronen zu abgeschlossenen Schalen zu vereinigen. Wegen der besonderen Stabilität des He-Kerns wird man allerdings annehmen können, daß eine gerade Anzahl von Protonen energetisch etwas günstiger ist, als eine gerade Anzahl von Neutronen, wie dies ja auch aus dem Zerfallsschema der Actiniumreihe hervorzugehen scheint; aber die Unterschiede sind nicht so ausgeprägt, wie bei den Elementen mit geradem n. Dem entspricht es, daß für ungerade n stabile Elemente gerader wie ungerader Ordnungszahl bis herauf zu den radioaktiven Stoffen vorkommen. Dabei sollten die maximalen Verhältniszahlen n_1/n_2 im allgemeinen bei gerader Ordnungszahl etwas höher liegen, als bei ungerader. Eine Regelmäßigkeit dieser Art läßt sich allerdings aus dem Erfahrungsmaterial, soweit es bisher bekannt ist, nicht ablesen. Daß das Paulische Prinzip sowohl für die Neutronen wie für die Protonen im Kern eine wesentliche Rolle spielt, kann man am unmittelbarsten aus folgender Gesetzmäßigkeit entnehmen: Bei vorgegebener Ordnungszahl ist der Maximalwert und der Minimalwert von n_1, der beobachtet ist, im allgemeinen gerade. Ebenso sind bei vorgegebener Neutronenzahl die beobachteten Extremwerte von n_2 gerade. Ausnahmen von dieser Regel finden sich bei den leichten Elementen, da dort die Wegnahme oder Hinzufügung eines Teilchens schon eine große Änderung des Kerns mit sich bringt. Ferner sind einige wenige Ausnahmen auch bei schwereren Kernen be-

[1]) Die an „Verzweigungsstellen" liegenden Elemente Th C und Ra C zerfallen allerdings auch durch Aussendung von α-Strahlen, doch kommt auch hier die besonders große β-Labilität der schweren Elemente mit ungeradem n_1 und n_2 in dem Umstand zum Ausdruck, daß sie vorzugsweise unter β-Emission zerfallen — der α-Zerfall kommt hier nur selten dem β-Zerfall zuvor —, während Ac C mit gerader Neutronenzahl vorzugsweise unter Emission von α-Teilchen zerfällt.

obachtet, die vielleicht durch die Unvollständigkeit unserer Kenntnis des Isotopenschemas ihre Erklärung finden.

§ 2. Streuung von γ-Strahlen am Atomkern. Im folgenden Abschnitt soll die Streuung von γ-Strahlen an Atomkernen[1]) vom Standpunkt des hier diskutierten Kernmodells untersucht werden.

Eine solche Streuung kann durch zwei verschiedene Ursachen hervorgerufen werden: Es kann erstens durch die Wirkung der äußeren Strahlung die Bewegung der Protonen und Neutronen so verändert werden, daß der Kern sekundäre Kugelwellen von der Frequenz der einfallenden Strahlung aussendet oder von einer Frequenz, die sich von dieser um eine Eigenfrequenz des Kerns unterscheidet (Ramanstreuung). Zweitens kann das einzelne Neutron, d. h. die in ihm gebundene negative Ladung durch die einfallende Strahlung zur Aussendung einer Rayleighschen oder Ramanschen Streustrahlung angeregt werden. Betrachtet man das Neutron als zusammengesetzt aus Proton und Elektron, so wird man diese zweite Art von Streustrahlung in Parallele setzen zur Streuung von sichtbarem Licht an Atomen, und wird daher vermuten, daß sie wegen der kleinen Elektronenmasse erheblich intensiver ist, als die Streustrahlung der erstgenannten Art.

Eine später durchzuführende Rechnung wird auch zeigen, daß diese Streustrahlung der ersten Art höchstens an den Resonanzstellen einen beobachtbaren Beitrag zur Gesamtstreuung des Kerns liefern kann. Zur Deutung des Meitner-Hupfeldeffekts wird in erster Näherung die reine Neutronenstreuung genügen. Da die Eigenschaften des Neutrons bisher zum größten Teil unbekannt sind, läßt sich theoretisch eine Vorhersage über die Streuung von γ-Strahlung an Neutronen nicht machen. Wohl aber kann man die Intensität der vom ganzen Kern gestreuten Strahlung als Funktion der Zahlen n_1 und n_2 bis auf einen unbekannten konstanten Faktor berechnen, wenn man, wie dies hier geschieht, nur Neutronen und Protonen als Elementarbausteine des Kerns betrachtet. Wenn die gestreute Strahlung im wesentlichen kohärente Rayleighstrahlung ist, d. h. die gleiche Frequenz hat, wie die einfallende Strahlung, so muß die Intensität der Streustrahlung proportional zu n_1^2 sein, solange die Wellenlänge der Strahlung groß gegen den Kerndurchmesser ist; ist sie im wesentlichen Ramanstrahlung, so wird ihre Intensität proportional zu n_1 sein. Bezeichnet man den Wirkungsquerschnitt des Neutrons, der für die Intensität

[1]) Die Klärung der im folgenden Abschnitt diskutierten Fragen verdanke ich im wesentlichen der Osterkonferenz in Kopenhagen und insbesondere den Diskussionen, die ich dort mit Herrn Prof. N. Bohr über diesen Gegenstand führen durfte.

der Streustrahlung maßgebend ist, mit σ_N, so wird also der Wirkungsquerschnitt des Atomkerns σ_K im Falle der Rayleighstreuung:

$$\sigma_K = \sigma_N \cdot n_1^2, \tag{6}$$

im Falle der Ramanstreuung

$$\sigma_K = \sigma_N \cdot n_1. \tag{7}$$

Die Experimente lassen sich durch die Gleichung (6) einigermaßen befriedigend darstellen und sprechen daher zugunsten der von Meitner und Hupfeld[1]) vertretenen These, daß die gestreute Strahlung die gleiche Frequenz hat, wie die einfallende. Aus den Experimenten folgt bei einer Wellenlänge $\lambda = 4{,}7$ X-E. der einfallenden Strahlung etwa $\sigma_N = 1{,}5 \cdot 10^{-28}$ cm^2. Fig. 3 enthält die theoretische Kurve für σ_K/n_2, berechnet für $\sigma_N = 1{,}50 \cdot 10^{-28}$ cm^2 und die von Meitner und Hupfeld[2]), Jacobsen[3]), Chao[4]) und Tarrant[5]) gemessenen Werte. Dabei ist von den experimentellen Werten für die Abweichung der Gesamtstreuung pro Elektron von der Klein-Nishina-Formel noch der Anteil abgezogen worden, der nach den Formeln von Sauter[6]) auf den Photoeffekt an den Atomelektronen geschoben werden muß. Entsprechend den experimentellen Ergebnissen von Meitner und Hupfeld[1]) wurden dabei die Sauterschen Werte bei den schweren Atomen Pb und Hg, bei denen die Sautersche Annäherungsmethode nicht mehr zuverlässig ist, um etwa 20% reduziert; die Jacobsensche Messung bei Uran wurde weggelassen, da bei Uran eine Abschätzung des Photoeffekts nicht mehr möglich ist.

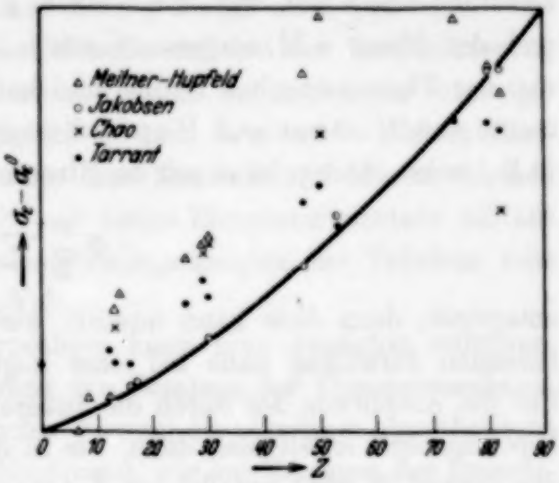


Fig. 3.

[1]) L. Meitner u. H. Hupfeld, ZS. f. Phys. **75**, 705, 1932; vgl. jedoch die gegen die obige Annahme sprechende Arbeit von L. Gray u. G. Tarrant, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 662, 1932.

[2]) L. Meitner u. H. Hupfeld, ZS. f. Phys. **67**, 147, 1931.

[3]) J. Jakobsen, ebenda **70**, 145, 1931.

[4]) C. Chao, Proc. Nat. Acad. Amer. **16**, 431, 1930.

[5]) G. Tarrant, Proc. Roy. Soc. London (A) **135**, 223, 1932.

[6]) F. Sauter, Ann. d. Phys. **11**, 454, 1931.

Es soll nun die Berechnung der Streustrahlung der ersten Art, die auf eine Änderung der Protonen- und Neutronenbewegung zurückgeht, nachgeholt werden. Als Variablen des Systems betrachten wir, wie in Teil I, die Ortskoordinaten $\mathfrak{r}_k$ der Teilchen, ihren Spin σ_k und die Größe ϱ_k^ξ, die angibt, ob das Teilchen ein Proton ($\varrho_k^\xi = -1$) oder ein Neutron ($\varrho_k^\xi = +1$) ist. Die Wechselwirkungsenergie des Kerns mit einem äußeren elektrischen Feld $\mathfrak{E}$ hat dann die Form

$$H_1 = \mathfrak{E} \cdot e \sum \mathfrak{r}_k \tfrac{1}{2}(1 - \varrho_k^\xi). \tag{8}$$

Der erste Teil dieser Störungsenergie $\mathfrak{E} \cdot \frac{e}{2} \sum \mathfrak{r}_k$ entspricht einer elektrischen Kraft, die am Kern*schwerpunkt* angreift und die daher zu einer Streustrahlung Anlaß gibt, wie sie von einem Elementarteilchen der Ladung $ne/2$ und der Masse nM ausgesandt würde. Diese Streustrahlung gehorcht also der Thomsonschen Formel und kommt für die Deutung der Experimente von Meitner und Hupfeld wegen ihrer geringen Intensität nicht in Betracht. Anders ist es mit der Streuung, die dem zweiten Gliede von (8)

$$-\mathfrak{E}\frac{e}{2}\sum \mathfrak{r}_k \varrho_k^\xi$$

entspricht, denn diese kann intensiv werden, wenn die Frequenz der einfallenden Strahlung nahe bei einer Eigenfrequenz des Atomkerns liegt. Für die Amplitude des durch die äußere Strahlung erzeugten sekundären Dipolmoments erhält man dann, wie in der Dispersionstheorie der Atome, die Formel ($\mathfrak{E}$ wird parallel zur Z-Achse angenommen):

$$M_z(n) = e^2 \mathfrak{E}_z \cdot \sum_m \frac{|(\frac{1}{2}\sum_k z_k \varrho_k^\xi)_{nm}|^2 \cdot 2(E_n - E_m)}{(E_n - E_m)^2 - (h\nu)^2}. \tag{9}$$

Hierin bedeutet E_n die Energie des Zustandes n, und $(\frac{1}{2}\sum_k z_k \varrho_k^\xi)_{nm}$ das zum Übergang von n nach m gehörige Matrixelement der Summe $\frac{1}{2}\sum_k z_k \varrho_k^\xi$. Die gestreute Strahlung wird also an den Resonanzstellen $h\nu = |E_n - E_m|$ sehr intensiv, wenn nicht zufällig das zu dem betreffenden Übergang gehörige Matrixelement verschwindet. Eine eingehendere Diskussion der Gleichung (9) ist nur möglich für einen speziellen Atomkern. Wir betrachten etwa das in Teil I ausführlich behandelte H-Isotop vom Gewicht 2. Dort ist das Matrixelement $(\varrho_1^\xi z_1 + \varrho_2^\xi z_2)_{nm}$ nur dann von Null verschieden, wenn der eine der beiden Zustände zu dem in den ϱ^ξ symmetrischen Termsystem gehört, der andere zum antisymmetrischen. Da der Grundzustand zum symmetrischen System gehört, spielen für die Streuung am Grund-

zustand nur angeregte Zustände eine Rolle, deren Wellenfunktion antisymmetrisch in ϱ_1^ξ und ϱ_2^ξ ist. Bei den Zuständen der letztgenannten Art gibt das Platzwechselintegral $J(r)$ zu einer Abstoßung zwischen Neutron und Proton Anlaß; die betreffenden angeregten Zustände gehören also alle zum kontinuierlichen Spektrum positiver Gesamtenergie. Eine scharfe Resonanzstelle im üblichen Sinn gibt es für das H 2-Isotop daher nicht.

§ 3. Die Eigenschaften des Neutrons[1]). Den Überlegungen der vorliegenden Arbeit wurde stets die Annahme zugrunde gelegt, daß das Neutron als fester Elementarbaustein des Kerns aufgefaßt werden kann; der Umstand, daß sich das Neutron auch in mancher Beziehung so verhält, als sei es aus Proton und Elektron zusammengesetzt, kam nur in der Berücksichtigung des Platzwechsels und beim β-Zerfall zum Ausdruck. Obwohl nun zwar die experimentelle Tatsache, daß bei der Zertrümmerung leichter Kerne Neutronen frei werden können, zugunsten der oben genannten Annahmen spricht, so bedarf es doch einer ausführlichen theoretischen Rechtfertigung, wenn man das Neutron mit seinem kleinen Massendefekt (~ 1 Million El.-Volt) als festen Elementarbaustein auffaßt in einem Kern, in dem die Wechselwirkungsenergien der Teilchen sehr viel größer sind als 1 Million El.-Volt.

Zur Verteidigung dieser Hypothese kann man zunächst anführen, daß schon die Existenz des Neutrons den Gesetzen der Quantenmechanik in ihrer bisherigen Form widerspricht. Sowohl die allerdings hypothetische Gültigkeit der Fermistatistik für Neutronen, wie das Versagen des Energiesatzes beim β-Zerfall beweist die Unanwendbarkeit der bisherigen Quantenmechanik auf die Struktur des Neutrons. Aber selbst wenn man von diesen Eigenschaften des Neutrons absieht, so bedeutet bereits der Umstand, daß das Neutron ein Gebilde der ungefähren Ausdehnung $\Delta q \sim \frac{e^2}{mc^2}$ ist, einen Widerspruch zur Quantenmechanik, wenn man das Neutron als zusammengesetzt aus Elektron und Proton auffaßt. Dem Ortsbereich $\Delta q \sim \frac{e^2}{mc^2}$ entspräche nämlich nach den Unbestimmtheitsrelationen der mittlere Impuls

$$\Delta p \sim \frac{h}{2\pi \Delta q} \sim \frac{hmc^2}{2\pi e^2} = \frac{hc}{2\pi e^2} \cdot mc.$$

[1]) Auf der Konferenz Ostern 1932 in Kopenhagen lernte ich eine Arbeit von Herrn Prof. N. Bohr „Über die Eigenschaften des Neutrons beim Zusammenstoß mit Protonen und Elektronen" kennen, die demnächst erscheinen wird und aus der ich viel gelernt habe. Für die Möglichkeit, die Arbeit vor der Publikation diskutieren zu können, möchte ich Herrn Bohr herzlich danken.

Man müßte also für den Massendefekt des Neutrons eine Energie der Ordnung:

$$E = c \cdot \Delta p = \frac{hc}{2\pi e^2} \cdot mc^2 \approx 137\, mc^2$$

erwarten, während der beobachtete Massendefekt etwa hundertmal kleiner ist.

Wenn man also die Bindungsenergie des Elektrons im Neutron zu berechnen sucht, so bekommt man aus dem *Massendefekt* Werte der Ordnung mc^2, aus der *Größe* des Neutrons Werte der Ordnung $137\, mc^2$.

Man kann auch die Streuung von Licht durch die Neutronen zur Berechnung der Bindungsenergie heranziehen und die Frage stellen: Wie groß ist die Frequenz eines klassischen Oszillators, der γ-Strahlen etwa der Wellenlänge $\lambda = 4{,}7$ X-E. genau so stark streut, wie ein Neutron. Der Wirkungsquerschnitt eines Oszillators der Frequenz ν_0 ist

$$\sigma = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \cdot \left(\frac{\nu^2}{\nu_0^2 - \nu^2}\right)^2. \tag{10}$$

Aus dem empirischen Wert (vgl. S. 161) $\sigma = 1{,}5 \cdot 10^{-28}\,\mathrm{cm}^2$ für $h\nu = 5{,}15\, mc^2$ folgt $h\nu_0 = 42{,}6\, mc^2$.

Aus der Streuung würde man also auf eine Bindungsenergie schließen, wie sie ungefähr der *Größe* des Neutrons entspricht, im Gegensatz zum empirischen *Massendefekt* des Neutrons.

Zusammenfassend kann man also feststellen: Eine eindeutige Definition des Begriffs „Bindungsenergie" ist für das Elektron im Neutron wegen des Versagens des Energiesatzes beim β-Zerfall unmöglich. Da ferner die Anwendung der Quantenmechanik auf das Neutron zu Widersprüchen führt, bekommt man für die Bindungsenergie des Elektrons im Neutron ganz verschiedene Werte, je nach den Experimenten, die man zu ihrer Bestimmung verwendet. In mancher Hinsicht verhält sich das Neutron wie ein quantenmechanisches System sehr großer Bindungsenergie, dagegen ist sein Massendefekt sehr klein.

Die dieser Arbeit zugrunde gelegte Annahme, daß das Neutron im Kern als fester Elementarbaustein betrachtet werden kann, widerspricht also nicht von vornherein den sonst bekannten Eigenschaften des Neutrons, dessen Verhalten jedenfalls nicht nach den Regeln der Quantenmechanik beschrieben werden kann.

(Mitteilungen aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, physikalisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

Über die Anregung von Neutronen in Beryllium.

Von **F. Rasetti** in Rom, z. Z. in Berlin-Dahlem.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. August 1932.)

Es wird die Intensität der in Beryllium ausgelösten Neutronen in Abhängigkeit von der Reichweite der Polonium-α-Strahlen untersucht.

Bothe und Becker haben bekanntlich[1]) eine in leichten Elementen durch die α-Strahlen von Po anregbare sehr durchdringende Strahlung entdeckt und dieselbe als eine γ-Strahlung gedeutet. Später haben Curie und Joliot[2]) gezeigt, daß diese Strahlung die merkwürdige Eigenschaft besitzt, beim Durchgang durch Materie einen großen Teil ihrer Energie an Wasserstoff- und sonstige leichte Kerne zu übertragen. Dadurch wurde Chadwick[3]) zu der Ansicht geführt, daß es sich nicht um eine γ-Strahlung, sondern um schnell bewegte, ungeladene materielle Teilchen (Neutronen) handle. Diese Hypothese ist durch eine Reihe von Arbeiten von verschiedenen Autoren durchaus bestätigt worden.

Die unzweifelhaft bewiesene[4]) Anwesenheit von schnellen Elektronen (von einigen Millionen e-Volt Energie) als Begleiterscheinung der Be-Strahlung weist jedoch darauf hin, daß dieselbe auch γ-Strahlen enthält. Dafür spricht auch die Tatsache, daß, wenn man die Richtungsverteilung der Be-Strahlung mit einem (besonders für γ-Strahlen empfindlichen) Zählrohr mißt, man eine kugelsymmetrische Verteilung findet; benutzt man dagegen eine Ionisationskammer, wo die Wirkung der Neutronen überwiegend ist, so ist die Intensität der Strahlung in der Richtung der einfallenden α-Teilchen bedeutend größer als in der entgegengesetzten Richtung. Es muß sich also um zwei verschiedene Erscheinungen handeln.

Es entsteht dann die interessante Frage, ob die Anregung von Neutronen und γ-Strahlen in Beryllium demselben Zertrümmerungsprozeß zuzu-

---

[1]) W. Bothe u. H. Becker, ZS. f. Phys. **66**, 289, 1930.

[2]) I. Curie u. F. Joliot, C. R. **194**, 273, 876, 1932.

[3]) J. Chadwick, Nature **129**, 312, 1932; Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 692, 1932.

[4]) F. Rasetti, Naturwissenschaften **20**, 252, 1932; P. Auger, C. R. **194**, 877, 1932; I. Curie u. F. Joliot, ebenda, S. 708; W. Bothe u. H. Becker, ZS. f. Phys. **76**, 421, 1932.

schreiben ist, oder ob es sich um zwei getrennte Prozesse handelt. Auskunft über dieses Problem kann man durch die Untersuchung der Anregung der Neutronen und γ-Strahlen als Funktion der Energie der einfallenden α-Teilchen erhalten.

Für die γ-Strahlen ist vor kurzem eine Anregungskurve von Becker und Bothe[1]) aufgenommen worden. Zweck der vorliegenden Arbeit ist, eine solche Kurve auch für die Neutronen zu ermitteln.

Als Meßapparat wurde eine zylinderförmige Ionisationskammer gewählt. Um besonders günstige Verhältnisse für die Messung der Neutronen zu haben, wurde die Kammer mit CH_4 (bei Atmosphärendruck) gefüllt, und die innere Wand wurde mit Paraffin bedeckt. In dieser Weise konnten sekundäre Protonen aus der Wand und aus dem Gas entstehen. Als Außenelektrode diente ein mit der Gefäßwand koaxiales zylinderförmiges Drahtnetz, als Innenelektrode ein Messingdraht. Das Drahtnetz war mit dem negativen Pol einer Batterie, die Innenelektrode mit dem Elektrometer verbunden; die paraffinierte Gefäßwand war geerdet.

Gemessen wurde die in 30 Minuten an das Elektrometer übertragene Ladung. Die natürliche Aktivität des Apparats betrug etwa 8 Ionen/sec cm^3. Durch Wirkung der Neutronen, unter den gewählten experimentellen Bedingungen, wurden (bei unverkürzter α-Reichweite) im Mittel noch etwa 10 Ionen/sec cm^3 erzeugt. Die γ-Strahlen des Po verursachten nur etwa 1 Ion/sec cm^3.

Das Po (ungefähr 14 Millicurie) war auf einer Seite einer Platinscheibe von 3 mm Durchmesser konzentriert. Das Beryllium bestand aus einer kreisförmigen Platte von 25 mm Durchmesser Der Abstand zwischen dem Po-Präparat und dem Mittelpunkt der Berylliumplatte betrug 24 mm. Die ganze Anordnung befand sich in einem Glasrohr, und durch Einführung von Kohlensäure bei verschiedenen Drucken konnte man die Energie der einfallenden α-Teilchen beliebig ändern. Natürlich entsteht durch die flache Form der Be-Platte eine Verwaschung der Reichweite (höchstens von 3 mm Luft); die angegebenen Reichweiten stellen die geometrisch gemittelten Reichweiten der auf das Be einfallenden α-Teilchen dar. Das Be war in unmittelbarer Nähe der Ionisationskammer angeordnet.

Jeder Punkt der Kurve wurde mehrmals aufgenommen, und zwar, um die Wirkung eventuell vorhandener, kleiner systematischer Änderungen der Meßanordnung auszuschalten, wurden zehn Meßreihen ausgeführt, wobei jedesmal alle Punkte aufgenommen wurden. Im Bereich der Reich-

---

[1]) H. Becker u. W. Bothe, ZS. f. Phys. 76, 491, 1932.

weite zwischen 8 und 20 mm, wo die Kurve einen merkwürdigen Verlauf zeigt, wurden noch zehn weitere Meßreihen ausgeführt.

Fig. 1 zeigt die Ergebnisse der gemittelten Messungen. Als Abszissen sind die (mittleren) Reichweiten der α-Teilchen in Millimeter, als Ordinaten die Ionisation (in willkürlichen Einheiten) aufgetragen. Der mittlere Fehler (durch einen Strich angedeutet) wurde in üblicher Weise aus den 10 (bzw. 20) Einzelwerten berechnet.

Es ist auffallend, daß die Kurve einen Wendepunkt besitzt. Das bedeutet, daß die Anregungsfunktion, die man durch Differentiation der integralen Anregungskurve erhält, ein Maximum bei etwa 12 mm Reichweite

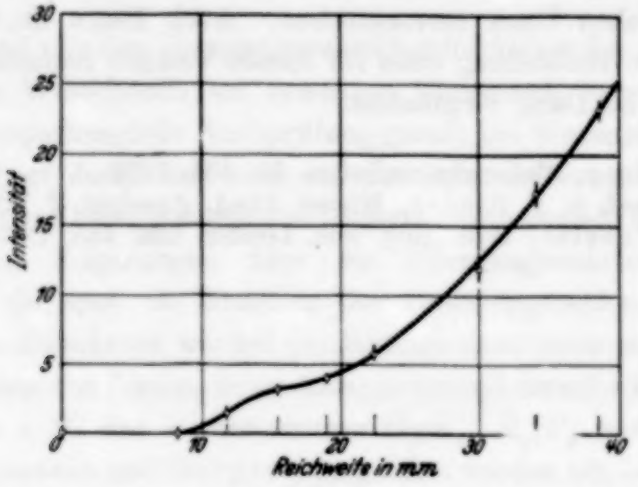


Fig. 1.

und ein Minimum bei etwa 17 mm besitzt. Dieser Teil der Kurve wurde besonders sorgfältig untersucht, und deshalb wurden, wie schon oben erwähnt, die entsprechenden Punkte mit größerer Genauigkeit bestimmt als die übrigen. Da der angegebene Verlauf sich als reproduzierbar erwies, glauben wir behaupten zu können, daß es sich um eine reelle Erscheinung handelt.

Die hier erhaltene Kurve zeigt eine große Ähnlichkeit mit der von Becker und Bothe bestimmten Anregungskurve für die γ-Strahlen des Berylliums; nur ist die ganze Kurve bei Becker und Bothe etwas nach größeren Reichweiten verschoben. Ob dieser kleine Unterschied reell ist oder auf der Ungenauigkeit und Verwaschung der angegebenen Reichweiten beruht, muß vorläufig dahingestellt bleiben. Aber der parallele Verlauf der beiden Kurven ist auffallend. Dies läßt es plausibel erscheinen, daß γ-Strahlen und Neutronen in demselben Prozeß emittiert werden. Zu einer ähnlichen Folgerung sind auf Grund von Wilsonaufnahmen Meitner

und Philipp gekommen[1]). Um die Verhältnisse genauer zu verstehen, wäre es nötig, die Energie der Neutronen und der γ-Strahlen als Funktion der Energie der α-Teilchen zu bestimmen. Leider bieten wegen der außerordentlich geringen Intensität Messungen dieser Strahlungen unter gut definierten geometrischen Bedingungen große Schwierigkeiten.

Es sei noch erwähnt, daß Kirsch und Rieder[2]) und Webster[3]) einen Verlauf der Anregungskurve der Be-Strahlung angeben, der durch die vorliegenden Messungen nicht bestätigt werden konnte.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Frau Prof. Meitner für die Aufnahme in ihrem Institut und für ihr stetiges Interesse an dieser Arbeit meinen herzlichen Dank auszusprechen. Auch Herrn Dr. O. Erbacher bin ich für die Herstellung eines für diesen Versuch besonders geeigneten Po-Präparats zu Dank verpflichtet.

---

[1]) K. Philipp, Naturwissenschaften **20**, 586, 1932.
[2]) G. Kirsch u. F. Rieder, Wiener Akad. Anzeiger, 3. März 1932.
[3]) H. C. Webster, Proc. Roy. Soc. London **136**, 428, 1932.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Absorptionsmessungen an Balmerlinien in einem Neon-Wasserstoffgemisch bei kondensierter Entladung.

Von **T. Takamine, L. S. Ornstein** und **J. M. W. Milatz** in Utrecht.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. August 1932.)

Es wird durch Absorptionsmessungen in Wasserstoff, der in kleinen Mengen in einer Neonröhre vorhanden ist, die Schrödingersche Theorie für die Absorptionswahrscheinlichkeiten geprüft. Diese Theorie wird neu bestätigt gefunden.

1. Während von den Übergangswahrscheinlichkeiten der Atomspektren diejenigen des Wasserstoffs am sichersten theoretisch berechnet worden sind, ist eine experimentelle Nachprüfung gerade bei Wasserstoff schwierig. Die Ursache liegt darin, daß man aus den Intensitätsmessungen (sowohl in Emission als in Absorption und aus Dispersionsmessungen) im allgemeinen keine direkten Folgerungen über die Übergangswahrscheinlichkeiten ziehen kann, da man die Kenntnis der Besetzungszahlen der Niveaus braucht. Am einfachsten werden die Bedingungen, wenn man die Intensitätsverhältnisse von Linien, deren Anfangszustand derselbe ist, betrachtet. So kann man z. B. das Verhältnis von H_β/P_α, H_γ/P_β usw. bestimmen, wie es von Ornstein und Burger[1]) ausgeführt worden ist, oder man kann das Verhältnis von den Absorptionslinien H_α, H_β, H_γ usw. bestimmen, wie es Snoek und Ornstein[2]) und Keussler[3]) gemacht haben[4]). Die erstgenannten Autoren haben Werte gefunden, die nur in Übereinstimmung mit der Schrödingertheorie sein können, wenn man eine geeignete Voraussetzung über die relative Besetzung der Teilniveaus des vierten Zustandes macht, während die zweite Gruppe Resultate bekommen hat, die mit den Schrödingerschen Berechnungen innerhalb des Meßfehlers im Einklang waren. Einer[5]) von uns hat nun gefunden, daß eine Röhre, die mit Neon und einer Spur Wasserstoff gefüllt ist und mit einer kondensierten Entladung betrieben wird, eine ziemlich starke Absorption der Balmerserie

---

[1]) L. S. Ornstein u. H. C. Burger, ZS. f. Phys. **62**, 636, 1930.

[2]) J. L. Snoek u. L. S. Ornstein, ebenda **50**, 600, 1928; **52**, 654, 1928.

[3]) V. v. Keussler, Ann. d. Phys. **7**, 225, 1930.

[4]) Dispersionsmessungen. A. Carst u. R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **48**, 192, 1928.

[5]) T. Takamine u. T. Suga, Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. **14**, 117, (265) 1930.

zeigt. Es schien geeignet, eine derartige Röhre nochmals zu benutzen, um unter stark geänderten Umständen die quantitativen Messungen an H_β, H_γ usw. vorzunehmen.

2. Experimentelle Anordnung. Als Stromquelle wurde ein Gleichrichteraggregat[1]) benutzt, wodurch, wie man aus der Figur sehen kann, eine aus vier Kondensatoren bestehende Kapazität aufgeladen wird, bis die Totalspannung ausreicht, um den Stromdurchgang durch die Funkenstrecke F, die Absorptionsröhre A und die Unterwasserfunken U zu ermöglichen.

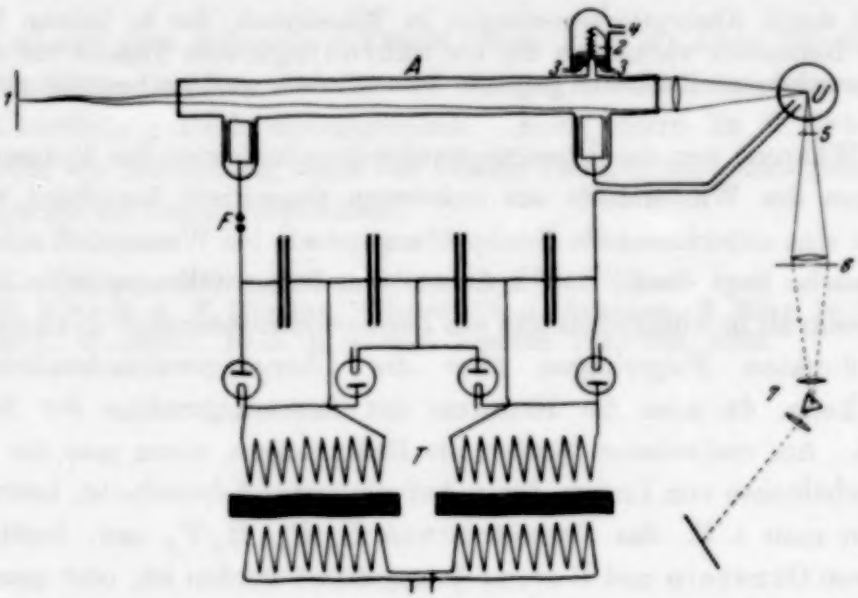


Fig. 1.

A Absorptionsröhre. *F* Funkenstrecke ungefähr 6 mm. *U* Unterwasserfunke. *T* Transformatoren. 7,5 kV Scheitelwert. Das Gleichrichteraggregat liefert also bis 300000 V. 1 Spalt des Gitterspektrographen. 2 Palladiumröhre mit Heizspirale. 3 Zu- und Abfuhr der Wasserkühlvorrichtung. 4 Zur Pumpe. 5 Abschwächer. 6 Stufenspalt, 7 Spektrograph für die Schwärzungsmarken.

die als kontinuierliche Lichtquelle benutzt wurde. Weil nämlich die Absorptionsröhre nur während der Zeit des Stromdurchgangs aufleuchtet und absorbiert, mußte die Lichtquelle synchron mit der Röhre aufleuchten. Deshalb haben wir sie mit dieser in Serie geschaltet. Das Licht des Unterwasserfunkens durchsetzte die Absorptionsröhre nahezu parallel und so wurde ein Bild des Funkens auf dem Spalt eines Gitters entworfen[2]).

Als Absorptionsröhre wurde eine 1 m lange Glasröhre verwendet, an deren Enden Planfenster angeschmolzen waren. Ihr Durchmesser

---

[1]) An dieser Stelle möchten wir Herrn Willemse, Konservator am Institut, der so freundlich war, diesen Apparat zu konstruieren, unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

[2]) Nähere Daten: P. H. van Cittert, ZS. f. Instrkde. **41**, 116, 1921.

war 5 cm. Die Elektroden waren in 10 cm von den Enden angeschmolzenen Seitenröhren angebracht. Sie bestanden aus zylinderförmig aufgerolltem Nickelblech und waren von einem Stück Suprexglas umgeben, um eine starke Erhitzung der Röhre zu verhindern.

An der Röhre war eine Palladiumröhre angeschmolzen, um Wasserstoff hineinbringen zu können. Bei den ersten Versuchen stellte sich aber heraus, daß das Wasserstoff-Emissionsspektrum viel stärker war als der kontinuierliche Hintergrund des Funkens. Der vorhandene Wasserstoff war aus den Elektroden freigeworden. Um zunächst den Wasserstoffdruck zu erniedrigen, haben wir versucht, die Palladiumröhre zu erhitzen. Es ergab sich jedoch, daß das Emissionsspektrum eher verstärkt als abgeschwächt wurde, wahrscheinlich durch Zersetzung des Wasserdampfes im Zimmer. Deshalb haben wir die Palladiumröhre mit einer Glasglocke umgeben, die auf 1 bis 2 cm Hg evakuiert wurde und mit einem Trockenmittel beschickt war. Das Palladium wurde wieder durch eine elektrisch geglühte Wolframspirale erhitzt. Um ein Zerspringen des Glases zu vermeiden, wurde die Palladiumröhre an der Eintrittstelle von einem von Wasser durchflossenen Kupfermantel umgeben. Nach Erhitzung während einer halben Stunde konnten wir gute Absorptionslinien bekommen. Hieraus kann man schließen, daß der Partialdruck des Wasserstoffs sehr klein war. Eine Kontrollaufnahme ergab, daß die Emission vernachlässigt werden konnte.

3. Photographische Methode. Weil die Platte intermittierend beleuchtet wurde, wäre es unrichtig, die Schwärzungsmarken mittels einer Glühlampe, die ununterbrochen Licht aussendet, zu erzeugen. Überdies wirkte der Funke dann und wann sehr unregelmäßig, so daß es schwierig sein würde, die Intermittenz des Funkenlichtes mit einem Sektor nachzuahmen. Deshalb wurde ein Teil des Lichtes des Funkens benutzt, um mit Hilfe eines zweiten Spektrographen, vor dessen Spalt sich ein Stufenspalt befand, die Schwärzungsmarken auf eine zweite, zu gleicher Zeit belichtete Platte zu photographieren. Wir haben daher statt der jetzt meist im Institut benutzten Methode der Spaltbreitenvariation die Stufenspaltmethode angewandt. Beim Gebrauch eines Stufenspaltes tritt immer in den breiteren Stufen eine Mischung von Wellenlängen auf. Ein vorläufiger Versuch lehrte uns, daß das Funkenlicht an der Stelle der Balmerlinien hinreichend gleichmäßig kontinuierlich ist, um den Gebrauch des Stufenspaltes zu gestatten. Benutzt wurden Ilford Panchromatic Process-Platten. Es war nicht möglich, alle Aufnahmen auf einer Platte zu machen. Indessen wurden solche Platten benutzt, die Schicht gegen Schicht verpackt gewesen waren und

diese wurden zusammen in einem Bade entwickelt. Man kann dann ruhig annehmen, daß nur auf einer Platte gearbeitet ist. Die Platten wurden in üblicher Weise photometriert und ausgemessen. Von den in Intensitäten umgesetzten Absorptionslinien wurde dann die Oberfläche ermittelt. Weil die Genauigkeit der Messung am größten ist, wenn der gerade Teil der Schwärzungskurve benutzt wird, haben wir in einiger Entfernung von der Stelle, wo H_β abgebildet wurde, einen Abschwächer angebracht, wodurch erreicht wurde, daß wir im günstigen Teil der Schwärzungskurve arbeiten konnten. Als Abschwächer benutzten wir ein unter 45° angeordnetes Mikroskopdeckgläschen. So wurde erreicht, daß die Schwärzung sowohl in der Gegend von H_β als in der Gegend von H_γ und H_δ dieselbe und ungefähr $^1/_2$ war. Auch befand sich in dem Lichtwege des zweiten Spektrographen ein Abschwächer, um die Schwärzungen der zugehörigen Platte mit denen der mit dem Gitter aufgenommenen Platte in Übereinstimmung zu bringen.

4. Die Messung und die Meßresultate. Während

$$\int_{\nu_0-\Delta\nu}^{\nu_0+\Delta\nu} K_\nu d\nu$$

die maßgebende Größe für eine Absorptionslinie ist, beobachten wir also:

$$\int_{\nu_0-\Delta\nu}^{\nu_0+\Delta\nu} I_\nu \text{ abs. } d\nu$$

eine Größe, die mit der ersten proportional ist, wenn die Absorption so klein ist, daß sie noch proportional mit der Länge der absorbierenden Gassäule bleibt. (ν_0 ist die Frequenz der Linie, K_ν der Absorptionskoeffizient zwischen der Frequenz ν und $\nu + d\nu$, I_ν abs. die Lichtmenge, die zwischen den Frequenzen ν und $\nu + d\nu$ ausgesandt wird.) Denn es ist

$$I_\nu = I e^{-K_\nu \cdot l}$$

oder

$$I_\nu \text{ abs.} = I\,(1 - e^{-K_\nu \cdot l})$$

oder

$$I_\nu \text{ abs.} = I\left(K_\nu l - \frac{(K_\nu l)^2}{2} + \cdots\right)$$

oder

$$\frac{\int_{\nu_0-\Delta\nu}^{\nu_0+\Delta\nu} I_\nu \text{ abs. } d\nu}{I} = \int_{\nu_0-\Delta\nu}^{\nu_0+\Delta\nu} K_\nu l\, d\nu - \frac{1}{2}\int_{\nu_0-\Delta\nu}^{\nu_0+\Delta\nu} (K_\nu l)^2\, d\nu + \cdots$$

Unter der obenstehenden Voraussetzung kann man nämlich

$$\frac{1}{2}\int_{\nu_0-\Delta\nu}^{\nu_0+\Delta\nu} (K_\nu l)^2\, d\nu$$

vernachlässigen. Wir haben auch dieses Glied der Entwicklung berücksichtigt, indem wir angenommen haben, daß

$$K_\nu = K_{\nu_0} e^{-c(\nu-\nu_0)^2}.$$

Man findet alsdann:

$$\int K_\nu l\, d\nu = K_{\nu_0} \cdot l \int e^{-c^2(\nu-\nu_0)^2} d\nu = \frac{K_{\nu_0} l \sqrt{\pi}}{c}$$

und

$$\frac{1}{2}\int (K_\nu l)^2 d\nu = \frac{1}{2} K_{\nu_0}^2 l^2 \int e^{-2c^2(\nu-\nu_0)^2} d\nu = \frac{K_{\nu_0}^2 l^2 \sqrt{\pi}}{c\sqrt{2}}$$

oder

$$f_{\text{korr.}} = \frac{\frac{1}{2}\int (K_\nu l)^2 d\nu}{\int K_\nu l\, d\nu} = \frac{K_{\nu_0} \cdot l}{2\sqrt{2}}.$$

$K_{\nu_0} l$ kann aus dem in Intensitäten umgerechneten Photogramm ermittelt werden. Diese Korrektion betrug etwa 5 bis 10%. In solcher Weise haben wir das Verhältnis H_β/H_γ gemessen und als Mittelwert 2,0 gefunden.

Die Absorptionen von H_δ und H_ε waren zu klein, um eine zuverlässige Messung zu gestatten. Daher haben wir durch einen Kunstgriff den Absorptionsweg verdoppelt. Dies geschah in folgender Weise. Es wurde an der einen Seite der Röhre ein Hohlspiegel aufgestellt, dessen Mittelpunkt sich in der Nähe der anderen Seite befand, dessen optische Achse dementsprechend mit der Röhrenachse zusammenfiel. Ein wenig zur Seite des Mittelpunktes wurde durch eine Linse ein Bild des Funkens projiziert. Mittels eines sich dort befindenden Spiegelchens wurde das Lichtbündel auf den Hohlspiegel geworfen und von diesem zu einem zweiten Bild vereinigt, das durch eine Linse auf den Spalt des Gitters geworfen wurde. Nachdem in dieser Weise der Absorptionsweg verdoppelt war, konnten H_δ und H_ε gemessen werden. Wir fanden: $H_\gamma/H_\delta = 1{,}44$, $H_\delta/H_\varepsilon = 1{,}6$ (erste Gruppe von Messungen).

Der wahrscheinliche Fehler des ersten Wertes beträgt etwa 10%, der des anderen ist mit Rücksicht auf die Kleinheit der zu messenden Absorptionsoberfläche größer. Die Quantenmechanik berechnet für das Verhältnis $H_\beta/H_\gamma = 2{,}67$, $H_\gamma/H_\delta = 1{,}9$ und $H_\delta/H_\varepsilon = 1{,}7$.

Um die Abweichungen der experimentellen Werte von den theoretischen zu deuten, könnte man sich denken, daß die Besetzungszahlen der verschiedenen Teilniveaus des Zustandes $n = 2$ sich nicht wie die statistischen Gewichte verhalten, eine Voraussetzung, die bei der Berechnung der oben

mitgeteilten Werte gemacht ist. Wenn man annimmt, daß nur das $P_{3/2}$-Niveau angeregt wird, folgt $H_\beta/H_\gamma = 2{,}73$. Bei ausschließlicher Anregung[1]) der $S_{1/2}$-Niveaus: $H_\beta/H_\gamma = 2{,}45$.

Es stellte sich heraus, daß es unmöglich war, eine solche Verteilung der Besetzungszahlen anzunehmen, daß der Wert 2,0 erreicht wurde.

5. Nähere Diskussion. Es gibt zwei Ursachen, welche veranlassen, daß die Absorption kleiner gefunden werden kann als sie in Wirklichkeit ist:

1. Das Auflösungsvermögen (28400) des benutzten Gitters ist nicht klein gegenüber der Linienbreite (ungefähr $^1/_2$ Å), so daß z. B. der Wert für K_{ν_0} entstellt ist.

2. Während einer Entladung des Kondensators wird die Absorptionskraft der Röhre von Null ansteigend ein Maximum erreichen und dann wieder auf Null sinken. Dasselbe ist auch für die Emission des Funkens der Fall. Man mißt also eine Art Mittelwert der einander folgenden Absorptionszustände, wobei diesen Zuständen ein Gewicht zukommt, das der Intensität des Funkens in dem betreffenden Augenblick proportional ist. Wenn die Absorptionen klein sind, bleibt jedoch die Totalabsorption proportional $\int K_\nu d_\nu$. Abgesehen von der Tatsache, daß das Maximum der Intensität des Funkens nicht mit dem Maximum der Absorptionskraft zusammenzufallen braucht, ergibt sich leicht, daß die momentanen Werte von K_ν größer sein können als diejenigen, welche gemessen werden.

Um diese Schwierigkeiten zu beheben, und also auch prinzipiell Messungen verwerten zu können, bei denen die Absorption größer ist oder die Größe unbekannt ist, haben wir, unter der Annahme, daß die Linienform[2]) und Halbwertsbreite von H_β und H_γ dieselbe ist, versucht, die Absorptionen für H_β und H_γ einander gleich zu machen. Aus den vorhergehenden Messungen scheint zu folgen, daß die Totalabsorptionen von H_β und H_γ sich wie 2 : 1 verhalten. Weil nun in der Formel

$$I_\nu \text{ abs.} = I\,(1 - e^{-K_\nu \cdot l})$$

K_ν und die Länge l der Röhre multiplikativ vorkommen, kann man alle von $K_\nu l$, also auch die Totalabsorptionen von H_β und H_γ einander gleichmachen, indem man im Falle von H_γ die Länge l verdoppelt. Deshalb haben wir nun den Lichtweg derart geändert, daß es möglich war, in *einer* Aufnahme zwei Spektren übereinander zu erhalten, das eine nämlich von Licht, das einmal, das andere von Licht, das zweimal die Röhre durch-

[1]) F. G. Slack, Phys. Rev. **31**, 527, 1928.

[2]) Die große Linienbreite wird durch Dopplereffektstöße zweiter Art und Starkeffekt verursacht.

setzt hatte. Wenn wirklich das Verhältnis H_β/H_γ gleich 2 ist und man H_β in dem ersten, H_γ in dem zweiten Spektrum mißt, so müssen die Totalabsorptionen dieselben sein. Bei diesen Versuchen lag der Wasserstoffdruck ein wenig höher, so daß auch das Emissionsspektrum gemessen und eliminiert werden mußte. Dazu wurde dies Spektrum der Röhre unter Abblendung des von dem Funken ausgestrahlten Lichtes mit dem Gitter aufgenommen. Die hierbei notwendige Belichtungszeit war 10 Minuten, während das Absorptionsspektrum in $1^1/_2$ Minuten photographiert wurde. Da es sich aber zeigte, daß die Schwärzungskurven, wenn die Intensität logarithmisch aufgetragen wird, bei $1^1/_2$ und 10 Minuten Belichtungszeit parallel sind, so brauchte nur noch der Faktor bestimmt zu werden, durch welchen die so berechnete Intensität dividiert werden muß, um mit der Aufnahme des Absorptionsspektrums verglichen werden zu können. Das geschah mit Hilfe eines dritten Spektrographen. Um die richtigen gleichen Schwärzungen zu bekommen, war bei der Belichtung von 10 Minuten ein mit dem Spektralphotometer[1]) geeichtes Filter in den Lichtweg gestellt.

In ähnlicher Weise sind wir mit H_γ/H_δ und H_δ/H_ε vorgegangen (zweite Gruppe von Messungen).

Die Resultate sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Meßresultate.

	H_β/H_γ		H_γ/H_δ		H_δ/H_ε	
	A	*B*	*A*	*B*	*A*	*B*
Erste Gruppe von Messungen . . .	2,0	—	1,44	—	1,6	—
Zweite Gruppe von Messungen . .	1,6	1,97	1,35	1,78	1,64	1,7
Theorie	2,67		1,94		1,74	

Die Messungen unter *A* sind *einem* Spektrum entnommen (bei H_β/H_γ von Licht, das einmal, bei H_γ/H_δ und H_δ/H_ε von Licht, das zweimal die Röhre durchsetzt hatte). Bei den Messungen unter *B* ist die intensivste Linie im Licht gemessen, das einmal, die schwächste Linie im Licht, das zweimal die Röhre passiert hatte.

Man sieht, daß die Werte der zweiten Gruppe unter *A* im allgemeinen nicht mit denen unter *B* übereinstimmen, d. h., daß die Absorptionen nicht proportional mit den Lichtwegen sind. Sie sind also nicht so klein, wie oben bei der Beschreibung der ersten Gruppe von Messungen angenommen worden ist. Die *einem* Spektrum entnommenen (*A*) Werte sind also zu

[1]) L. S. Ornstein, Frl. J. G. Eymers u. D. Vermeulen, Proc. Amsterdam **35**, 278, 1932.

klein. Hiermit ist im Einklang, daß die Werte für H_β/H_γ und H_γ/H_δ der zweiten Gruppe (A), wo die Totalabsorption größer war, kleiner sind als die der ersten Gruppe. Denn die Bedingung der kleinen Absorption war im zweiten Falle noch weniger erfüllt, d. h. die Verhältniszahlen werden noch kleiner.

Bei den Messungen unter B darf man, wie oben auseinandergesetzt ist, prinzipiell mit größeren Absorptionen arbeiten unter der Bedingung, daß die Linienform und -breite dieselbe ist. Diese Bedingung ist im allgemeinen nicht erfüllt. Die Linienbreite wird allmählich in der Serie höher werden. Das Verhältnis der Absorptionen wird dann zu klein gemessen werden. Die Linienform und -breite von zwei einander folgenden Linien werden aber mehr und mehr dieselben sein, je weiter man in der Serie hinaufrückt. Obendrein wird dann auch die Totalabsorption kleiner und demgemäß die Abweichung infolge der Unterschiede in Linienform und -breite geringer. Es werden sich zu tiefe Werte ergeben, die sich den wahren um so mehr nähern, je höhere Linienpaare man betrachtet. In der Tat wird H_β/H_γ 30%, H_γ/H_δ 8% zu niedrig gefunden, während H_δ/H_ε innerhalb des Meßfehlers mit dem theoretischen Wert in Übereinstimmung ist.

Zum Schluß möchten wir den Herren J. N. Bouman und J. J. Zaalberg van Zelst für ihre Hilfe bei den Versuchen bestens danken.

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG.)

Biegsame Elektronenstrahlen.

Von **E. Brüche** in Berlin.

Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Juli 1932.)

Elektronenstrahlen lassen sich unter Umständen durch lange enge Metallröhrchen leiten. Biegt man das Metallröhrchen, so „biegt" sich der Elektronenstrahl mit, so daß er ohne Änderung der Intensität aus dem gebogenen Röhrchen austritt. Es wird eine sehr vereinfachte elektronenoptische Behandlung des Phänomens versucht. Aus dem Grade, bis zu dem das Röhrchen ohne Unterbrechung des Elektronenstromes verbogen werden kann, wird das konzentrierende Potential des Strahls im Röhrchen zum Vielfachen des Potentials eines normalen gaskonzentrierten Strahles abgeschätzt (Größenordnung 10 Volt).

Ein Elektronenstrahl läßt sich durch elektrische und magnetische Felder ablenken oder zu komplizierter Bahn krümmen, er läßt sich jedoch auch, wenn er in ein Metallröhrchen eingeschlossen ist, mit dem Metallröhrchen mitbiegen. Über Experimente dieser Art zu berichten, ist der Hauptzweck dieser Arbeit. Was darüber hinaus an Erklärungen und Folgerungen gegeben ist, hat nur den Charakter erster überschlägiger Betrachtungen. Auch wenn sich herausstellen sollte, daß die weitgehend vereinfachte theoretische Behandlung zu ungenau gewesen ist, bleiben doch die Experimente davon ganz unberührt.

Beschreibung der Experimente. Wir betrachten zur Einführung das Verhalten eines Elektronenbündels im Vakuum. Das Bündel, das von

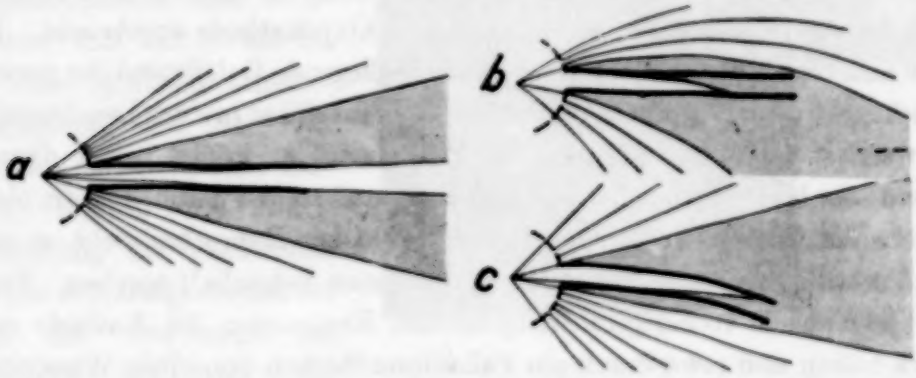


Fig. 1. Elektronenschatten eines Röhrchens a, c ohne Magnetfeld, b mit Magnetfeld.

einer Elektronenquelle (z. B. Oxydkathode) ausgeht, werde im Vakuum gegen ein Metallröhrchen, das die Anode bildet, auf einige hundert Volt beschleunigt. Dann werden allein die geometrischen Bedingungen dafür

maßgebend sein, ob ein kleiner Bruchteil der geradlinig fliegenden Elektronen am Ende des Röhrchens austritt (Fig. 1a). Sind die Elektronenbahnen infolge der Einwirkung eines Magnetfeldes wesentlich gekrümmt (Fig. 1b) oder ist das Röhrchen so verbogen, daß man von der Elektronenquelle aus nicht mehr hindurchsehen kann (Fig. 1c), so werden natürlich keine Elektronen aus dem Röhrchen austreten.

Wir machen nun dieselben Versuche in einem schlecht evakuierten Gefäß, in dem ein Wasserstoffdruck zwischen 0,01 und 0,1 mm Quecksilbersäule herrschen möge. Jetzt werden durch Stoß der Elektronen positive Ionen gebildet, die sich gegenüber den Elektronen nur sehr langsam bewegen und die bei den diskutierten Versuchen ähnliche Komplikationen bedingen, wie sie uns von der Umwandlung eines Vakuumelektronenbündels in einen gaskonzentrierten Elektronenstrahl bekannt sind.

Das Vakuumgefäß, das wir zu dem Versuch verwenden wollen (Fig. 2), besteht aus einer 30 cm langen Kupferröhre von 2,5 mm lichter Weite und 0,1 mm

Fig. 2. Führung eines Elektronenbündels durch ein gerades Kupferröhrchen.

Wandstärke, die auf beiden Enden über Kupfereinschmelztöpfe in eine Glaskugel mündet. In der einen Kugel (links) ist dicht vor dem aus Haltbarkeitsgründen verstärkten Ende des Röhrchens die Oxydkathode angebracht. Die dem anderen Ende des Röhrchens gegenüberliegende Gefäßwand der zweiten Glaskugel (rechts) ist durch Aufbrennen von Zinksilikat in einen Leuchtschirm verwandelt. Richten wir nun das Röhrchen, das infolge seiner dünnen Wand sehr leicht verbiegbar ist, genau aus und sorgen dafür, daß die plane Fläche der Oxydkathode möglichst senkrecht zur Rohrachse steht, so sind die Vorbedingungen für das Gelingen des ersten Versuchs[1]) gegeben. Wenn wir jetzt nach vorherigem weitgehenden Evakuieren die Kathode sehr stark heizen und etwa durch ein Palladiumröhrchen vorsichtig Wasserstoff einlassen, sehen wir schließlich ein kräftiges Elektronenbündel durch das Kupferröhrchen in die Auffangkugel übertreten (Fig. 2). Dieser aus-

[1]) Die Anregung zu diesem Versuch verdanke ich der Tätigkeit Herrn Prof. Vegards, der Sommer 1931 als Gast im Forschungs-Institut arbeitete und dabei ein Elektronenbündel durch ein einige Zentimeter langes Röhrchen sandte.

tretende Elektronenstrahl ist, wovon wir uns schon durch Augenschein leicht überzeugen können, wesentlich intensiver, als es den geometrischen Bedingungen entspricht, bei deren Gültigkeit eine an ihrem Leuchten kaum mehr feststellbare Menge durchtreten würde. In dem *Kupfer*röhrchen hat sich infolge der Ionenerzeugung ein gaskonzentrierter Elektronenstrahl ausgebildet, ebenso wie sich in einem *Glas*röhrchen ein gaskonzentrierter Elektronenstrahl ausbilden kann (Fig. 3).

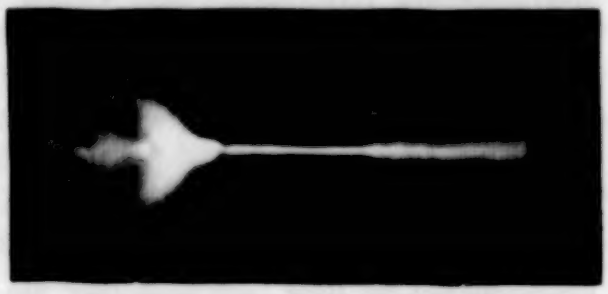


Fig. 3.
Führung eines Elektronenbündels durch eine Glaskapillare zwischen zwei Glaskolben (links die Kathode).

Das Gelingen dieses Versuches wird noch nicht sonderlich überraschen. Unverständlich erscheint aber der Ausfall der beiden anderen Experimente, die für den Fall des Vakuums in Fig. 2b und 2c dargestellt waren.

Für das erste dieser Experimente nähern wir einen Magneten unserem geraden Kupferröhrchen und beobachten, daß der Strahl bis zu einer gewissen Annäherungsgrenze des Magneten aus der geraden Röhre austritt, obwohl die Bahnkrümmung der Elektronen bereits so stark geworden ist, daß der Durchtritt bei alleiniger Gültigkeit der geometrischen Bedingungen nicht zu erwarten wäre.

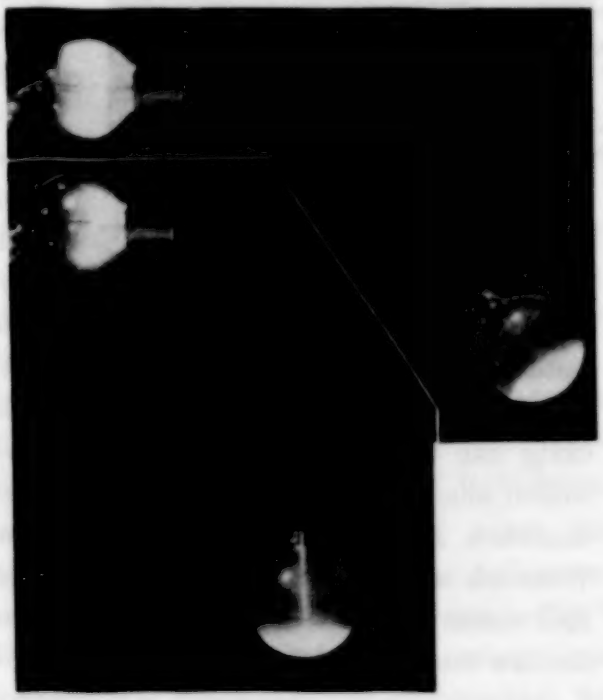


Fig. 4.
Führung von Elektronenbündeln durch gebogene Kupferröhrchen.

Für das zweite Experiment biegen wir die Röhre, nachdem wir den Magneten wieder ganz entfernt haben. Auch nach der Biegung, falls sie ein gewisses Maß nicht überschritten hat und wir Knicke vermieden haben,

tritt der Elektronenstrahl ungeschwächt aus dem Röhrchen aus, wie es Fig. 4 zeigt. Der Elektronenstrahl ist mit dem Röhrchen um 90° und mehr mitgebogen worden.

Zurückführung der Experimente auf Raumladungseinflüsse. Diese überraschenden Experimente sind wichtig für das Verständnis der Gaskonzentration bzw. der Gasentladung und mögen daher etwas näher diskutiert werden.

Rein äußerlich betrachtet wird man sagen: Für die Elektronen des Bündels wirkt die Metallwand des Röhrchens abstoßend. Es werden die Elektronen im Röhrchen ähnlich einem Wasserstrom in einem Rohr fortgeleitet werden, ganz gleich, ob ein fremder Einfluß die Bewegung der Einzelteilchen im Rohr beeinflußt oder das Leitrohr selbst gekrümmt ist.

Fig. 5.
Führung eines Elektronenbündels an krummen Flächen.

Die Richtigkeit dieser formalen Aussage veranschaulicht noch besonders Fig. 5, in der an einem geöffneten Röhrchen — dem Stück einer Art Zylinderkondensator, dessen beide Platten jedoch auf gleichem, und zwar auf Anodenpotential liegen — die Führung der Elektronen gezeigt ist. Die Frage ist nun: Wie ist diese „Reflexion" physikalisch zu erklären? Da es sich nicht um Reflexion an der metallischen Röhrchenwand handeln kann, und die Reflexion an aufgeladenen Oxydschichten auch sehr unwahrscheinlich ist, bleibt nur die Annahme übrig, daß Potentialdifferenzen im Raume vor der Metallfläche es den Elektronen unmöglich machen, das Metall zu erreichen. Wir haben einen ganz ähnlichen Fall wie beim normalen gaskonzentrierten Elektronenstrahl. Während beim gaskonzentrierten Elektronenstrahl das Potentialgefälle die Elektronen nicht aus dem Strahl heraus in die Umgebung abwandern läßt, sondern die schrägen Strahlen zurücklenkt, verhindert in unserem Falle das Potentialgefälle die Erreichung der Metallwand. Hier wie dort wird dies Potentialgefälle dadurch bedingt sein, daß durch die träge abfließenden Ionen in Achsennähe ein Überschuß positiver Raumladung sich bildet[1]). Wir können unser Röhrchen als einen Zylinderkondensator auffassen, dessen positive Elektrode ein koaxial im Zylinder aufgespannter Draht ist. Das Potential

[1]) J. B. Johnson, Journ. Opt. Soc. Amer. **6**, 701, 1922; W. Ende, Phys. ZS. **32**, 942, 1931.

dieses positiven Drahtes würde dann *über* dem Anodenpotential liegen, wie es Fig. 6a andeutet.

Die Konsequenz dieser Vorstellung ist, daß die in der Mitte des Röhrchens fliegenden Elektronen eine höhere Geschwindigkeit besitzen, als der angelegten Beschleunigungsspannung entspricht. Der Verfasser möchte einen Ausweg aus dieser Schwierigkeit zur Diskussion stellen, ohne behaupten zu wollen, daß diese Anschauung richtiger ist. Aus Messungen der Geschwindigkeit gaskonzentrierter Strahlen, die sich durch Ablenkung in bekannten magnetischen Feldern leicht durchführen lassen, weiß man, daß der normale gaskonzentrierte Elektronenstrahl stets eine um einige Prozent kleinere Geschwindigkeit hat, als der Anodenspannung entspricht. Man weiß weiterhin, daß bei intensiver Emission und besonderen Bedingungen Elektronenbündel von der Anode so abgelenkt werden können, als wären sehr starke negative Raumladungswolken vor der Anode. Nehmen wir nun an, daß das für unseren Strahl im Röhrchen, obwohl das Röhrchen ein Faradaykäfig ist, auch noch bis zu einem gewissen Grade gilt, so werden wir den schematischen Potentialverlauf der Fig. 6 b zeichnen können. Ob dieser Potentialverlauf den wirklichen Verhältnissen besser entspricht als der zuerst gezeichnete, wissen wir nicht. Für unsere weiteren Überlegungen brauchen wir uns nicht auf die eine oder andere Möglichkeit festzulegen.

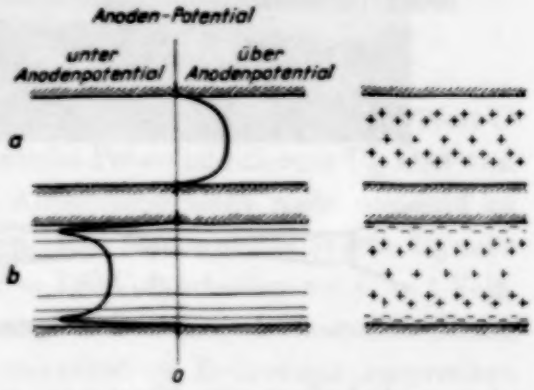


Fig. 6.
Hypothetische Potential- und Raumladungsverteilung in einem Metallröhrchen auf Anodenpotential.

Abschätzung des Raumladungspotentials. Beginnen wir damit, die Größenordnung des konzentrierenden Potentials beim freien, gaskonzentrierten Elektronenstrahl abzuschätzen. Dazu betrachten wir den in Fig. 7 wiedergegebenen Strahl. Wir erkennen die typische Erscheinung eines solchen Strahles, daß nämlich nach jeder Knotenbildung ein Bruchteil der Elektronen abgestreut wird[1]). Es werden nur diejenigen Elektronen zur Strahlachse zurückkonzentriert, deren Anfangsneigung gegenüber der Strahlachse einen Grenzwinkel φ_0 nicht überschreitet. Aus dem Verhältnis

[1]) Infolge dieser Erscheinung zeigen die meisten niedervoltigen Oszillographenröhren einen Leuchtpunkt, der von einem schwachen Hof abgestreuter Elektronen umgeben ist.

von größter Strahldicke B zu Knotenabstand K ergibt sich unter der Annäherung des Strahllängsschnittes durch eine Sinuskurve, was für diese Betrachtungen genügt, die Beziehung:

$$\operatorname{tg} \varphi_0 = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{B}{K}. \tag{1}$$

Um den Potentialunterschied U_0 zu erhalten, der zur Rücklenkung der unter φ_0 ausgehenden Elektronen notwendig ist, d. h. den maximalen Potentialunterschied, der sich infolge der Raumladung zwischen Strahl-

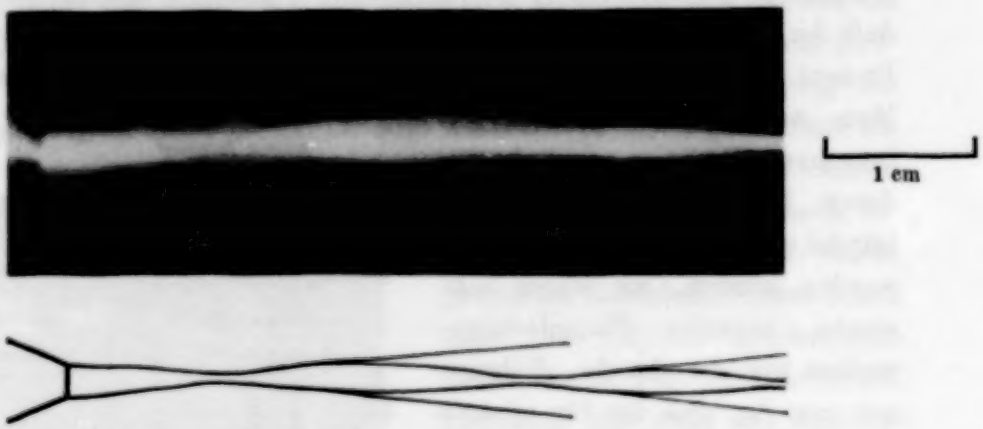


Fig. 7. Gaskonzentrierter Elektronenstrahl mit Elektronenabstreuung.

achse und Außenraum überhaupt ausbildet[1]), errechnen wir die radiale Komponente $\sqrt{E_r}$ der linearen Elektronengeschwindigkeit $\sqrt{E}$. Diese Komponente wird durch den Potentialunterschied auf Null reduziert. Für sie gilt:

$$\sqrt{E_r} = \sqrt{E} \cdot \sin \varphi_0 \tag{2}$$

und damit bei Angabe der Geschwindigkeit in Volt für das gesamte rücktreibende Potential:

$$U_0 = E_r = E \cdot \sin^2 \varphi_0; \quad \sin^2 \varphi_0 = \frac{U_0}{E}. \tag{3}$$

Kombinieren wir diese Beziehung mit Gleichung (1), indem wir für unsere kleinen Winkel den Tangens mit dem Sinus verwechseln, so erhalten wir die einfache Beziehung:

$$\frac{U_0}{E} = \frac{\pi^2}{4} \cdot \left(\frac{B}{K}\right)^2. \tag{4}$$

Beim Einsetzen der Zahlenwerte $B/K = 0{,}1$ und $E = 50$ Volt für den H_2-Strahl der Fig. 7 erhalten wir das durch die positive Raumladung

[1]) Die Potentialdifferenz U_0 wird in dieser Arbeit auch als Zusatzpotential und später als Potentialsprung bezeichnet werden.

bedingte Zusatzpotential $U_0 = 1{,}3$ Volt. — Wir wollen noch in einem zweiten Fall einen Zahlenwert für U_0 ausrechnen, denn U_0 wird von Druck, Emission usw. abhängig sein. Dazu wählen wir den in Fig. 8 zur Abbildung gebrachten Argonstrahl, bei dem eine Streuerscheinung nicht beobachtbar ist, der aber insofern interessant ist, als er der „dickste" bisher bei uns

Fig. 8. Gaskonzentrierter Elektronenstrahl sehr großen Bauchdurchmessers.

beobachtete Strahl ist[1]). Der aus dieser Photographie zu errechnende Wert U wird vermutlich kleiner sein als die wirkliche Potentialdifferenz U_0, aber von allen unseren Strahlen, bei denen die Abstreuung nicht mehr messend zu verfolgen war, den größten Wert geben, also dem wahren Werte U_0 sehr nahe kommen. Mit $B/K = 0{,}052$ und $E = 150$ Volt erhalten wir $U = 1$ Volt, also einen Wert gleicher Größenordnung wie vorher. Wenn ich diesen Potentialabschätzungen auch keine quantitative Bedeutung zusprechen möchte, so scheint mir doch danach sichergestellt, daß das Zusatzpotential beim freien Strahl einige wenige[2]) Volt nicht übersteigt.

In einem Röhrchen werden wir prinzipiell ein höheres Zusatzpotential zu erwarten haben. Es muß erfahrungsgemäß eine viel stärkere Emission

Fig. 9. Gaskonzentriertes Elektronenbündel in einer Glaskapillaren.

und ein höherer Druck gewählt werden als beim freien Strahl. Diese und andere Beobachtungen sprechen dafür, daß die Dichte der konzen-

[1]) Aufgenommen durch Dipl.-Ing. Heimann.

[2]) F. L. Arnot, Proc. Roy. Soc. **129**, 361, 1930, hat die Geschwindigkeit der positiven Träger, die radial den Strahl verlassen, gemessen. Die schnellsten, die in ihrer Voltgeschwindigkeit das gesamte konzentrierende Potential angeben, hatten einige Volt Geschwindigkeit.

trierenden Ionen wesentlich größer ist. Die Vermutung höheren Zusatzpotentials wird durch Fig. 9 gestützt, in der ein Knotenstrahl gezeigt ist, der sich in einer 3 mm weiten Glaskapillaren einstellte. Bestimmt man wie vorher beim freien Strahl mit $B/K = 0{,}07$ und $E = 430$ Volt das konzentrierende Zusatzpotential, so findet man, wie erwartet, einen erheblich größeren Wert als früher, nämlich $U = 4^1/_2$ Volt.

Machen wir uns nun ein Bild vom Verlauf der Elektronenstrahlen in unserem Metallröhrchen und versuchen auf diese Weise zur Abschätzung des Zusatzpotentials zu gelangen. So einfache Beobachtungen und Überlegungen wie beim freien Strahl können wir beim Strahl in der Metallröhre allerdings nicht anstellen. Insbesondere vermögen wir nichts über die Potentialverteilung im Rohrquerschnitt auszusagen. Man könnte versuchen, den im Röhrchen geführten Elektronenstrahl an den normalen gaskonzentrierten Elektronenstrahl anzugleichen, bei dem die Verhältnisse zweifellos einfacher liegen. Doch ganz abgesehen davon, daß die parabolische Potentialverteilung, die man aus dem Wiederzusammentreffen der von einem Punkte ausgehenden Elektronen leicht ableiten kann[1]), auch nur eine erste Annäherung ist, ist es sehr fraglich, ob die Potentialfunktion des freien Strahles auf den Strahl im Röhrchen übertragbar ist. Mir scheint manches dafür zu sprechen, daß beim Röhrchen das Potentialgefälle die Wandbezirke gegenüber der Röhrchenmitte bevorzugt. Würden wir das annehmen und uns der Einfachheit halber das ganze Potentialgefälle in die Wandschicht des Metallröhrchens konzentriert denken, so kämen wir auf das Bild zurück, das ich früher[2]) zur Veranschaulichung des optischen Analogons eines gaskonzentrierten Elektronenstrahls gebraucht habe: Der gaskonzentrierte Elektronenstrahl gleicht einem (gekrümmten) Glasstab, in dessen eine Endfläche Licht geleitet wird, das sich nun, den Krümmungen des Glasstabes folgend, durch Totalreflexion bis zum anderen Ende des Stabes fortpflanzt.

Wenn ich bei der Abschätzung der *Höhe* des Raumladungspotentials mit dieser Vorstellung jetzt weiteroperieren will, so sei doch vorher deutlich gesagt, daß es sich hier zweifellos um eine *sehr* weitgehende Vereinfachung handelt. Die durch diese Vereinfachung bedingte Fälschung der Ergebnisse

---

[1]) Sollen die von einem Punkte ausgehenden Elektronen wieder an einem Punkte zusammentreffen, so muß man die Kraftfunktion der Sinusbewegung zugrunde legen, die diese Bedingung erfüllt. Die Kraft muß danach in jedem Querschnitt linear mit der Entfernung wachsen, woraus die parabolische Potentialverteilung folgt.

[2]) E. Brüche, Aufsatz im Buche: Petersen, Forschung u. Technik, S. 29. Berlin, Julius Springer, 1930.

wird man kaum abschätzen können. Trotzdem glaube ich, die Betrachtungen mit dieser Vereinfachung durchführen zu sollen, da bei der Unkenntnis der wahren Potentialverteilung zurzeit kein *exakter* Weg angegeben werden kann, es vielmehr stets auf mehr oder minder weitgehende Annäherungen herauskommt.

Der Strömungsvorgang in der Röhre möge sich unter Bildung des Potentialgefälles an der Wand bereits eingestellt haben. Ein einzelnes, herausgegriffenes Elektron wird dann die Röhrchenachse — wir können absehen von windschief laufenden Elektronen — an irgendeiner Stelle unter einem bestimmten, uns aber unbekannten Winkel passieren. Denken wir uns die Schnittpunkte der verschiedenartigen Elektronenbahnen in einen Punkt P zusammengelegt und verfolgen nun die vom Winkel φ abhängigen Bahnen der einzelnen Teilchen[1]).

Zur Zeichnung des Strahlenverlaufs wenden wir die bekannte Formel der Elektronenoptik für den Übergang zum dünneren Medium[2])

$$n = \frac{\sin\alpha}{\sin\beta} = \sqrt{1 - \frac{U_0}{E}} \tag{5}$$

an, in der E die Strahlgeschwindigkeit in Volt, U_0 den verzögernden Potentialsprung in der Wand und α und β den Einfalls- bzw. Brechungswinkel bedeuten. Schreiben wir die Formel zur bequemeren Verwendung auf Glanzwinkel um, worunter die Komplementwinkel zum Einfalls- bzw. Brechungswinkel verstanden seien, so wird:

$$n = \frac{\cos\varphi}{\cos\psi} = \sqrt{1 - \frac{U_0}{E}}\,. \tag{6}$$

Aus dieser Gleichung folgt mit $\psi = 0$ für den Grenzwinkel φ_0 der Totalreflexion:

$$\cos\varphi_0 = n = \sqrt{1 - \frac{U_0}{E}} \tag{7}$$

oder

$$\sin^2\varphi_0 = \frac{U_0}{E}, \tag{8}$$

d. h. unsere bereits bekannte Formel (3).

Setzen wir z. B. in die Formel $E = 300$ Volt und den sehr hohen Wert $U_0 = 30$ Volt ein, so wird: $n = 0{,}95$ und $\varphi_0 = 18^1/_2{}^0$.

---

[1]) Durch diese rein formale Zusammenlegung behaupte ich nicht, daß sich im Röhrchen ein Knotenstrahl ausbildet. Unsere Betrachtung gilt vielmehr bei den festgelegten Voraussetzungen unabhängig von der Struktur des Bündels.

[2]) Wir setzen dabei den Brechungsindex für das *dichtere* Medium 1, eine lichtoptisch ungebräuchliche Abmachung.

Mit diesen Zahlwerten ist unter Annahme eines Röhrchendurchmessers von 2,5 mm Fig. 10 gezeichnet worden, in deren oberstes Bild zur besseren Veranschaulichung der Wandschichtwirkung auch die gebrochenen Strahlen eingetragen sind. Das mittlere Bild gibt den Strahlenverlauf im geraden Röhrchen bei Krümmung der Elektronenbahnen durch ein Magnetfeld von 12 Gauß. Das unterste Bild schließlich gibt den Strahlenverlauf im gekrümmten Röhrchen (Krümmungsradius 5 cm), aber ohne Magnetfeld. Für alle drei Fälle gilt also, daß nur diejenigen Elektronen im Strahl

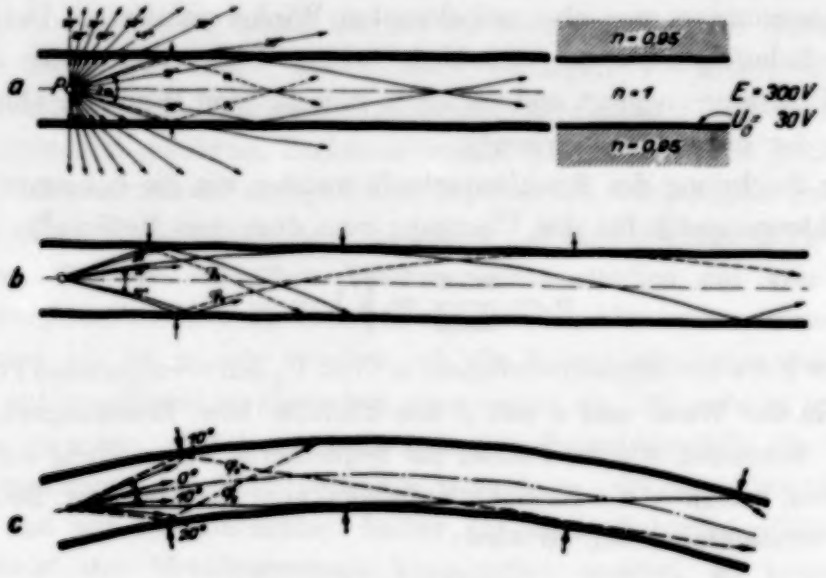


Fig. 10. Schematischer Strahlenverlauf bei den drei Experimenten unter der Annahme $U_0/E = 1/10$.

verbleiben, deren Bahn unter einem Winkel auf die Röhrchenwand so auftrifft, daß $\varphi \leqq \varphi_0 = 18^1/_2{}^0$ ist.

Für das gerade Röhrchen mit den geraden Elektronenbahnen ist damit alles gesagt. Die zwei anderen Fälle bedürfen indessen noch der Diskussion. Man macht sich an Hand der Fig. 10 b leicht klar, daß der von Elektronenbahn und Röhrchenwand gebildete Auftreffwinkel an der unteren Wand größer sein wird als an der oberen. So wird ein von der Achse, z. B. unter 20° nach oben ausgehendes Elektron zwar eine so gekrümmte Bahn machen, daß es die obere Röhrchenwand unter einem Winkel $\varphi < 18^1/_2{}^0$ trifft und damit reflektiert wird, doch wird es im weiteren Verlauf auf die untere Wand unter einem Winkel $\varphi > 18^1/_2{}^0$ treffen, also absorbiert werden. Es kommt also bei allen Strahlen im Falle der Fig. 10 b allein darauf an, ob die *untere* Wand reflektierend wirkt (über Fig. 10 c siehe später).

Um uns ganz klar zu machen, was diese Feststellung bedeutet, wollen wir einen Augenblick davon abstrahieren, daß die Zeichnungen Längsschnitte durch das Röhrchen darstellen. Wir wollen die Begrenzungslinien als die beiden Platten eines gleichartig aufgeladenen Kondensators deuten und (wieder im Falle des mittleren Bildes) die obere Platte allmählich heben[1]). Mit der Hebung der Platte wird der Winkel, den die von der unteren Platte unter dem Grenzwinkel $\varphi_0 = 18^1/_2{}^0$ reflektierten Elektronen beim Auftreffen auf die obere Platte bilden, kleiner und kleiner werden. Schließlich tritt nur noch streifende Bewegung längs der Platte auf ($\varphi = 0$). Bei weiterer Hebung der Platte muß ein gänzlich elektronenfreies Gebiet[2]) über den auf der unteren Platte reflektierten Bahnen auftreten.

Fig. 11. Führung eines Elektronenbündels an der krummen Wand

Der Vorgang würde dann — Erhaltung des Potentialsprungs an der unteren Platte natürlich vorausgesetzt — so aussehen, daß die Elektronen in Sprüngen über die untere Platte setzen, diese mit einer Schicht bewegter Elektronen überziehend. Die Höhe D dieser Schicht wird durch elementare Rechnung zu:

$$D = \varrho\,(1 - \cos\varphi_0) \tag{9}$$

gefunden, wenn ϱ den Radius der Elektronenkreisbahnen bezeichnet.

Im Falle gekrümmter Platten ohne Magnetfeld (Fig. 10c) gilt Entsprechendes. Die Elektronen werden sich bei Fortziehen der unteren Platte entsprechend an der oberen Platte entlangschieben. Für die Höhe D der Elektronenschicht gilt dieselbe Formel, wobei ϱ jetzt den Plattenkrümmungsradius bezeichnet.

Daß solche Überlegungen nicht nur Fiktionen sind, erkennt man aus Fig. 11, in der ein Versuch mit dem schon in Fig. 5 gezeigten Kondensator

---

[1]) An Stelle des Kondensators mit zunehmendem Plattenabstand können wir natürlich auch von einem Röhrchen mit wachsendem Durchmesser sprechen.

[2]) Der Leser, dem das Gesagte nicht deutlich ist, möge den Betrachtungen vorgreifen und Fig. 12 vergleichen, die das Entsprechende für den Fall konstanter Plattenentfernung, aber verschiedenen Potentialsprungs bzw. verschiedenen φ_0 zeigt.

dargestellt ist, dessen Platten diesmal sehr weit entfernt sind. Man sieht, wie sich an der oberen der beiden auf Anodenpotential gebrachten Kondensatorplatten ein Elektronenbündel entlangschiebt, das in diesem Falle kleinen Drucks die Struktur eines Knotenstrahls hat. Es ist in Übereinstimmung mit unseren Überlegungen deutlich zu erkennen, daß ein Teil des Bündels beim ersten Auftreffen auf die obere Platte verschwindet und daß die Elektronen nur eine an der oberen Platte anliegende Schicht bilden, zwischen der und der unteren Platte ein elektronenfreies Gebiet liegt.

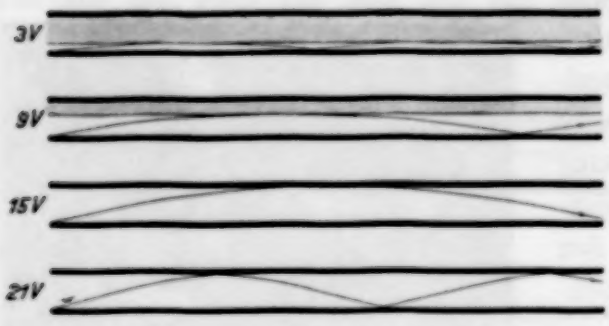


Fig. 12.
Strahlenverlauf im geraden Röhrchen unter Einwirkung eines Magnetfeldes bei verschiedenen Wandpotentialen.

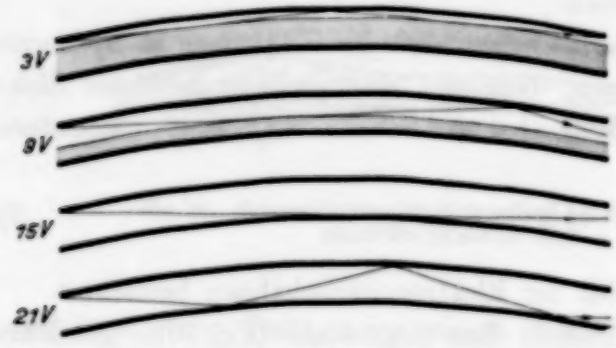


Fig. 13.
Strahlenverlauf im gebogenen Röhrchen ohne Einwirkung eines Magnetfeldes bei verschiedenen Wandpotentialen.

Gehen wir jetzt dazu über, den Einfluß der Höhe des durch die Raumladung erzeugten Potentialsprungs U_0 in unserem Röhrchen an Hand der Fig. 12 und 13 zu diskutieren. Nehmen wir probeweise an, daß U_0 den Wert 3 Volt habe. Wenn wir in der Mitte der 2,5 mm weiten Röhre 300 Volt-Elektronen abschießen, so wird bei 5 Gauß, wofür die Fig. 12 gezeichnet ist, kein Elektron das Röhrenende erreichen, denn beim Auftreffen auf die untere, maßgebliche Wand werden sie alle die Potentialhaut durchschlagen und absorbiert werden. Wir müssen mit dem Abschußpunkt zur Wand hinabrücken. Zweifellos wird es für die Fortleitung der Elektronen durch das Röhrchen am sichersten sein, wenn wir den Abschuß in die untere Wandschicht selbst verlegen. So erhalten wir das oberste Reihenbild der Fig. 12, in dem das dunkle Gebiet das elektronenfreie Raumgebiet kennzeichnet. Das Bild zeigt, daß bei $U_0 = 3$ Volt nur in den untersten Bezirken des Röhrchens eine Elektronenfortbewegung stattfindet. Erst bei 15 Volt Wandpotential ist die ganze Röhre mit Elektronen erfüllt. Das Entsprechende zeigt auch Fig. 13,

wenn man einen Röhrchenkrümmungsradius von 12 cm (ohne Magnetfeld) zugrunde legt.

Da sich eine so geringe Erfüllung des Röhrchens, wie z. B. in den obersten Reihenbildern der Fig. 12 und 13, nicht mit der tatsächlich durchkommenden Intensitätsmenge vereinen läßt, möchte ich die Vermutung aussprechen, daß die durch die Raumladung in unserem Metallröhrchen hervorgerufene Potentialdifferenz zwischen Achse und Wand von der Größenordnung 10 Volt sein wird. Dagegen wird man sogleich folgendes einwenden. Es waren 5 Gauß Magnetfeld bzw. 12 cm Röhrchenkrümmungsradius (anscheinend willkürlich) für die Zeichnungen zugrunde gelegt. Man brauche nur die Feldstärke oder die Krümmung zu vergrößern, um auch bei $U_0 = 21$ Volt dieselbe Erscheinung zu erhalten, wie in den Zeichnungen bei 3 Volt. Das wäre richtig, wenn ich nicht Feldstärke bzw. Krümmung bei den Zeichnungen ungefähr so gewählt hätte, wie sie aus dem Experiment als höchster zulässiger Wert[1]) folgten, bei dessen Überschreitung der Elektronenstrom unterbunden wird.

Damit wollen wir diese Betrachtung über den Röhrchenstrahl abschließen und dazu übergehen, aus unserem primitiven Bild einige Konsequenzen für den normalen gaskonzentrierten Strahl zu ziehen.

Folgerungen zur Gaskonzentration[2]). Zweierlei ist es, was im Anschluß an die Überlegungen des vorigen Abschnittes noch kurz behandelt sei: Die Bedeutung des oft verwandten Anodenhütchens[3]) für die Strahlbildung und die Bedeutung der Leitrohreigenschaft eines Elektronenstrahls für die Fortleitung langsamer Teilchen im Strahl.

Bei den Untersuchungen des Forschungs-Instituts mit gaskonzentrierten Elektronenstrahlen ist meist als Anode ein kegelförmiges Gebilde benutzt worden, das der Kathode die offene Grundfläche zukehrt und aus dessen Spitze die Elektronen dann als feiner Strahl austreten. Die Wahl dieses Hütchens erfolgte gefühlsmäßig, vielleicht unter der primitiven Vorstellung, daß die beschleunigten Elektronen wie ein Gasstrom in diesem Trichter zur Spitze vorgedrängt werden, aus der sie dann mit starker Intensität

---

[1]) Es soll damit natürlich nicht gesagt werden — auch kleine Unebenheiten im Röhrchen verändern die Werte —, daß gerade bei Verringerung des Krümmungsradius unter 12 cm der Elektronenstrahl von seinem vollen Betrag auf Null reduziert wird.

[2]) Den Herren Dr. Kleen und Dr. v. Walter habe ich für Unterstützung bei den Rechnungen dieses und des vorhergehenden Kapitels zu danken.

[3]) Anmerkung bei der Korrektur. Vgl. die inzwischen erschienene Notiz von H. Seyfarth, ZS. f. Phys. **76**, 395, 1932 und meine in dieser Zeitschrift erschienene Stellungnahme hierzu (ZS. f. Phys. **78**, Heft 1/2, 1932).

austreten. Diese Vorstellung ist vom üblichen Standpunkte aus falsch, denn die beschleunigten Elektronen der Kathode werden beim Auftreten auf die Wand des Anodenhütchens ins Metall übergehen, die Anode wird also einfach als Blende wirken. Nehmen wir dagegen ein verzögerndes Potentialgefälle vor der Innenwand des Hütchens an, so wird bei der nur geringen Neigung der Kegelwand gegenüber dem Strahl eine ähnliche Fortleiterscheinung der Elektronen auftreten können, wie wir sie bei den Metallröhrchen, die auch Anoden waren, besprochen haben. Daß solche Erscheinungen beim Anodenhütchen zumindest mitsprechen, sieht man, wenn man das Elektronenbündel in einem aufgeschnittenen Hütchen beobachtet und durch Anbringung einer irgendwo im Versuchsraum befindlichen zweiten Anode höheren Potentials die Erscheinung unterstützt. Bei hoher Emission und hohem Gasdruck sind deutlich Reflexionen der Strahlenbündel an der Hütchenwand zu erkennen. Die Strahlen werden umgeleitet und bilden dann in der Nähe der Hütchenspitze bereits den ersten Knoten, wie es Fig. 14 zeigt. So ausgeprägt kann bei Anwendung einer zweiten Anode hohen Potentials die Erscheinung werden, daß die im Kathodenfall beschleunigten Elektronenbündel von dem Anodenhütchen vollständig reflektiert werden. Das Gegenpotential ist dann von gleicher Größenordnung wie die Voltgeschwindigkeit der Elektronen[1]).

Eine andere Konsequenz der in den vorhergehenden Abschnitten durchgeführten Betrachtungen betrifft die Fortleitung langsamer Teilchen durch einen gaskonzentrierten Elektronenstrahl. Es ist selbstverständlich, daß ein negatives Teilchen in der Achse eines gaskonzentrierten Elektronenstrahls niemals den Strahl verlassen kann, wenn seine Voltgeschwindigkeit geringer ist als das Potentialgefälle U_0 zwischen Strahlachse und Strahlperipherie, welche Bewegungsrichtung es auch haben möge. Für den normalen Elektronenstrahl wäre nach unseren Schätzungen diese Geschwindigkeit von der Größenordnung 1 Volt. Fliegt das langsame Teilchen nur wenig geneigt zur Strahlachse von ihr fort, so wird seine Gesamt-

[1]) Zu den ungeklärten Erscheinungen im Anodenhütchen gehört auch folgende Beobachtung. Gelegentlich tritt aus dem Hütchen außer dem Strahl der voll beschleunigten Elektronen noch ein in den Strahl schneller Elektronen eingelagerter Strahl langsamer Elektronen. Die beiden Strahlen lassen sich magnetisch oder elektrisch (vgl. Fig. 15) trennen und erscheinen dann — falls die Geschwindigkeit des zweiten Bündels nicht schon zu groß ist — als zwei verschiedenfarbige Strahlen abweichenden Krümmungsradius. Das Entstehen dieses zweiten Strahles, der sich durch ein Feld vor der Anode ebenso wie die schnellen Elektronen beschleunigen läßt, hängt vermutlich mit den oben geschilderten komplizierten Vorgängen im Anodenhütchen bzw. Röhrchen sehr eng zusammen.

geschwindigkeit entsprechend höher sein können. Der Elektronenstrahl ist für diese Teilchen, seien es langsame Elektronen oder negativ geladene Materieteilchen, ein Leitrohr, das sie mit den schnellen Elektronen fortleitet. Ist das für den geraden Elektronenstrahl ohne weiteres einzusehen, so bedürfen die Verhältnisse des magnetisch gekrümmten Strahls genauerer Diskussion[1]). Betrachten wir als Beispiel 200 Volt-

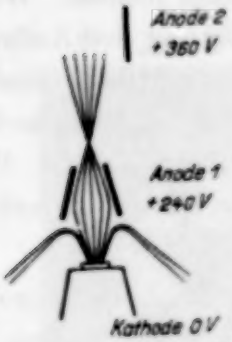


Fig. 14. Schema über die Abstoßungswirkung des Anodenhütchens.

Fig. 15. Aus dem Anodentrichter tretende langsame Elektronen werden zur positiven Platte eines Ablenkkondensators gezogen.

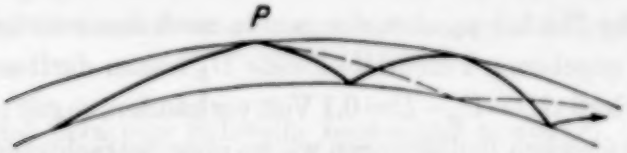


Fig. 16. Führung langsamer Elektronen in einem magnetisch gekrümmten Strahl schneller Elektronen.

Elektronen im Strahl als schnelle Elektronen, so werden diese Elektronen im Felde von z. B. 4,75 Gauß Bahnen von 10 cm Radius beschreiben. Der Strahl als Ganzes wird ebenfalls einen Krümmungskreis von 10 cm besitzen, und die schnellen Elektronen werden zwischen den 2,5 mm voneinander entfernten „Wänden" des Strahls auf Kreisbahnen hin und her pendeln, wie es Fig. 16 durch die gestrichelte Linie andeutet. Damit diese „Reflexionen" stattfinden, wird wieder ein Potentialsprung an der Peripherie des Strahls (in Wirklichkeit ein entsprechendes Potentialgefälle zwischen Achse und Peripherie) vorhanden sein müssen.

[1]) Diese Betrachtung ist die sinngemäße Verallgemeinerung der früheren Überlegungen. Bisher: Gerades Leitrohr und Kreisbahnen oder Kreisleitrohr und gerade Bahnen. Jetzt: Kreisleitrohr und Kreisbahnen von anderem Radius.

Wir wollen weiter annehmen, daß dieser Potentialsprung 1 Volt beträgt und daß die 200 Volt-Elektronen im Strahl *gerade* totalreflektiert werden ($\varphi = \varphi_0$). Ein schnelles Elektron treffe (Fig. 16) in P mit einem Gasmolekül zusammen. Dabei mag es einen Geschwindigkeitsverlust, *aber keine Richtungsänderung* erleiden. Dann wird das gebremste Elektron eine Kreisbahn gleicher Anfangstangente aber stärkerer Krümmung beschreiben und daher steiler auf die untere Strahlbegrenzungswand auftreffen. Hätte dieses Elektron noch 200 Volt, so würde die 1 Volt Potentialschwelle nun durchschlagen werden. Dadurch jedoch, daß dieses Elektron Geschwindigkeit verloren hat, wird es unter Umständen trotzdem im Strahl bleiben. Welcher Fall eintritt, wird davon abhängen, ob die Vergrößerung des Auftreffwinkels, die den Austritt erleichtert, oder die Geschwindigkeitsreduktion, die den Austritt erschwert, in ihrer Wirkung überwiegt. Die Durchrechnung ergibt bei dem angenommenen Potentialsprung[1]) an der Wand von 1 Volt, daß erst bei sehr hohen Geschwindigkeitsverlusten die verlangsamten Elektronen im Strahl bleiben.

Der Strahl wird in Wirklichkeit in stärkerem Maße als Leitrohr wirken, denn wir haben bisher nicht berücksichtigt, daß die vorhandene Potentialschwelle U_0 von den Strahlelektronen meist gar nicht ausgenutzt wird, wie wir es auf S. 183 aus dem Fehlen von Elektronenabstreuung ableiteten. Der durch die Ausgangsneigung der einzelnen Elektronenbahn gegebene Winkel φ ist kleiner als der Winkel φ_0, den die gerade noch konzentrierbaren Einzelstrahlen bei der gegebenen Potentialschwelle U_0 haben dürften. Ist z. B. ein Potentialüberschuß $\Delta U = U_0 - U = 0{,}1$ Volt vorhanden, so gilt mit $U_0 = 1$ Volt und unter sonst gleichen Bedingungen wie im oben betrachteten Fall, daß alle Elektronen, die weniger als 5 Volt und mehr als 197 Volt Geschwindigkeitsverlust ohne Richtungsänderung erlitten haben, im Strahl bleiben müssen, worauf wir hier jedoch im einzelnen nicht weiter eingehen wollen[2]).

Diese Überlegungen führen zu der weiteren Konsequenz, daß der Elektronenstrahl sich im Magnetfeld nur angenähert so verhalten wird, wie es dem magnetischen Ablenkungsgesetz entspricht. Die in der Mehrzahl vorhandenen schnellen Elektronen werden zwar die Krümmung des Strahls bestimmen wollen, aber die eingefangenen langsamen Elektronen, die auf die dem Krümmungsmittelpunkt zu gelegene Wand treffen und von ihr

---

[1]) Bei Annahme eines Potentialsprunges von 5 Volt würden alle Elektronen unabhängig von der Höhe des Geschwindigkeitsverlustes im Strahl bleiben (!?).

[2]) Daß auch der *Röhrchen*strahl Leitrohr für langsame Teilchen sein wird, die auch bei Wandaufprall unter entsprechend steilerem Winkel reflektiert werden, braucht nicht näher ausgeführt zu werden.

zurückgestoßen werden, üben auf diese Wand einen „Druck" aus[1]). Der Strahl wird sich daher etwas stärker krümmen, als den schnellen Elektronen entspricht, und zwar in dem Maße der Beimischung langsamer Elektronen.

Eine andere Konsequenz: Krümmen wir den Elektronenstrahl magnetisch über ein gewisses Maß hinaus, so werden die langsamen Elektronen schließlich die Potentialwand zu durchstoßen vermögen. Auf einem Leuchtschirm werden wir dann aus dem Leuchtpunkt einen Schweif herauswachsen sehen, entsprechend dem Strahlenfächer, der sich gebildet hat.

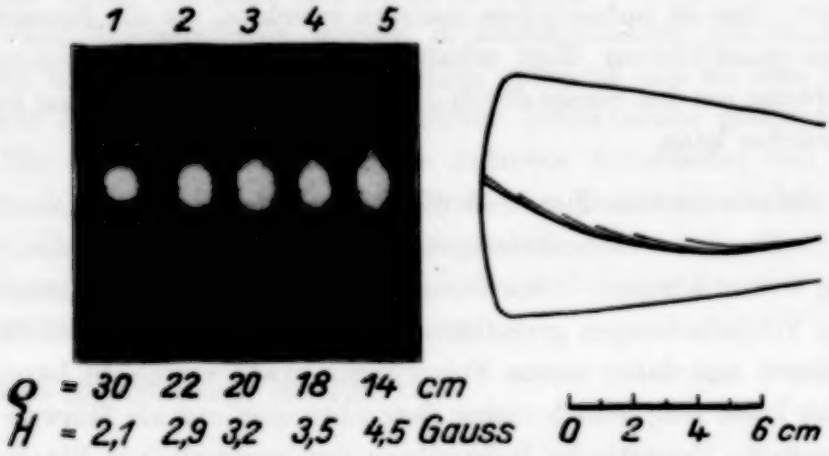


Fig. 17. Schweifbildung[3]) des Leuchtpunktes in Abhängigkeit von der Strahlkrümmung.

Tatsächlich sind derartige Schweife beobachtet worden[2]). So zeigt z. B. Fig. 17 eine derartige Meßreihe[3]), die allerdings in einem wenig inhomogenen Feld aufgenommen wurde. Man erkennt, daß bei 3,2 Gauß ein Schweif nach oben sichtbar zu werden beginnt. Wieweit bei diesem Versuch die Inhomogenität des Feldes von Bedeutung war, soll nicht weiter diskutiert werden. Es ist ein gleichartiger Aufspaltungseffekt, den

---

[1]) Wenn von einem „Druck" gesprochen wird, so ist das natürlich nur ein kurzer Ausdruck für einen komplizierten Vorgang. Ebenso wie bei der „Potentialwand" handelt es sich um Wechselwirkungen von Kräften zwischen den Elektronen, vermittelt durch die von den Elektronen selbst gebildete positive Raumladung.

[2]) Es kommt auch der umgekehrte Fall vor, daß der Schweif nach der entgegengesetzten Seite herauswächst, was als eine Beimischung schnellerer Teilchen zu deuten wäre (?)

[3]) Der auch nach unten sichtbar werdende Schweif ist nicht reell. Es handelt sich um den durch den Leuchtschirm hindurchphotographierten gekrümmten Elektronenstrahl.

das homogene Magnetfeld auf einen Elektronenstrahl inhomogener Geschwindigkeit oder das inhomogene Magnetfeld auf einen Strahl homogener (oder inhomogener) Geschwindigkeit ausübt. Es ist umgekehrt dasselbe Raumladungspotentialfeld, das den scharf begrenzten gaskonzentrierten Strahl auch im homogenen und inhomogenen Magnetfeld trotz der Geschwindigkeitsverluste der Strahlelektronen scharf begrenzt bleiben läßt.

Es würde zu weit führen, an dieser Stelle alle diese Überlegungen durch Heranziehung des reichlich vorhandenen Materials über Elektronenstreuung mit[1]) und ohne Geschwindigkeitsverlust, durch Beibringung von Experimenten an Oszillographenröhren usw. in eine quantitative Form zu bringen. Das ist insbesondere insofern zwecklos, als die Betrachtungen erst dann quantitativen Wert erhalten können, wenn die angenommene Potentialwand um den Strahl durch die wahre Potentialverteilung im Strahl ersetzt werden kann.

Ich bin mir darüber klar, daß die Betrachtungen, die im Anschluß an die Beschreibung der Röhrchenexperimente durchgeführt werden, nur die Richtung weisen können. Aber ich glaube auch nicht, daß die sehr weitgehenden Vereinfachungen grundlegende Abweichungen von der Wirklichkeit bedingen und daher meine Folgerungen stark verfälscht haben. Der vorsichtige Leser mag jedoch meine Betrachtungen nur als Hinweis auf die wünschenswerte theoretische Behandlung der wunderlichen Eigenschaften des gaskonzentrierten Elektronenstrahls werten.

Fragen wir uns zum Schluß, ob die eingangs besprochenen Experimente auch einen Nutzen für die praktische Physik haben. Man könnte z. B. daran denken, einer Elektronen-Meßapparatur, in der mit photographischen Platten gearbeitet wird, mittels eines gekrümmten Rohres die zur Messung notwendigen Elektronen der Glühkathode zuzuführen. Durch diese Anordnung, die ein besonderes magnetisches Krümmungsfeld ersetzen würde, wäre die Möglichkeit gegeben, die photographische Platte vor dem schädlichen Licht der Glühkathode zu schützen. Doch unsere Anordnung wird dazu kaum in Spezialfällen verwendbar sein, da die Strahlführung ihrem ganzen Mechanismus nach an das Vorhandensein eines erheblichen Gasdruckes gebunden ist. Vielleicht ließe sich dieser Nachteil vermeiden, wenn man das Leitröhrchen gleichzeitig als Strömungskapillare benutzt, die den gasgefüllten Raum der Kathode gegen den Untersuchungsraum, der von einer starken Pumpe dauernd evakuiert wird, abtrennt.

---

[1]) A. L. Hughes u. J. H. McMillen, Phys. Rev. **39**, 585, 1932; **41**, 39, 1932; J. T. Tate u. R. R. Palmer, ebenda **40**, 731, 1932.

Zusammenfassung.

1. Ein Elektronenstrahlbündel wurde bei etwa $^5/_{100}$ mm Wasserstoffdruck ohne wesentlichen Intensitätsverlust durch ein gerades Metallröhrchen geführt, dessen Länge (30 cm) 120mal größer als die Weite (2,5 mm Durchmesser) war.

2. Das Metallröhrchen ließ sich bis zu einem gewissen Gerade (über 90°) verbiegen, ohne daß der Fluß der Elektronen durch das Röhrchen merklich verringert wurde.

3. Magnetische Felder von einigen Gauß vermochten den Fluß der Elektronen durch das Röhrchen nicht zu stören.

4. Diese Erscheinungen werden in Zusammenhang mit anderen Erfahrungen bei gaskonzentrierten Strahlen gebracht und als eine Wirkung der durch den Strahl erzeugten positiven Raumladung gedeutet.

5. Die Höhe des Potentials, das zwischen Strahlachse und den der Metallwand nahen, äußersten Schichten des Elektronenstrahls besteht, wird zur Größenordnung 10 Volt abgeschätzt.

6. Aus den Überlegungen werden einige Folgerungen über den gaskonzentrierten Elektronenstrahl gezogen.

Berlin-Reinickendorf, im Juli 1932.

Mitteilung aus dem Institut für allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

Neue Untersuchungen über die elektrolytische Ventilwirkung.

V. Die Eigenschaften der Funken.

Von **A. Güntherschulze** und **Hans Betz** in Dresden.

Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Juli 1932.)

Bei Al beträgt der Durchmesser der Maximalspannungsfunken etwa $6 \cdot 10^{-4}$ cm, bei Ta ist dieser Wert die untere Grenze. Es kommen hier viel größere Funken bis zu 0,02 cm vor. Die Dauer der Funken ist bei Al von der Größenordnung 10^{-3} sec, die einen Funken durchfließende Elektrizitätsmenge von der Größenordnung 10^{-6} Coulomb. Bei Tantal dauern die Funken bis zu 10^{-2} sec und nehmen bis zu $300 \cdot 10^{-6}$ Coulomb auf. — Das Spektrum der Maximalspannungsfunken des Al enthält über einem durch das ganze sichtbare Gebiet verlaufenden Kontinuum scharfe Linien der Balmerserie des Wasserstoffs, des O_{II}, des Al, und wenn Na-Ionen im Elektrolyten sind, die gelben Na-Linien. Bei Ta ist es zweifelhaft, ob Ta-Linien vorkommen. — Das Spektrum des kontinuierlichen Leuchtens unterhalb der Funkenspannung hängt stark von den Beimengungen zum Al ab. Bei einem Zusatz von 1% Mangan zum Al ergab sich ein Kontinuum im Orange und Gelb. Wird der Luftdruck über der Ventilzelle soweit wie möglich verringert, so entwickeln sich die Maximalspannungsfunken zu purpurroten Fackeln, sobald die Maximalspannung den Wert von 350 Volt überschreitet. — Bis 350 Volt sind die Funken ein reiner Wärmedurchschlag der festen Oxydschicht, oberhalb von 350 Volt stoßen sie außerdem durch die beim Wärmedurchschlag sich bildende Gasblase hindurch. Eine Theorie der Funken wird noch nicht gegeben.

1. Die Größe der Funken.

Um die Größe der Maximalspannungsfunken ermitteln zu können, wurden sowohl die Tantal- wie die Al-Funken in Boraxlösung bei 25facher linearer Vergrößerung photographiert. Fig. 1 zeigt eine derartige Aufnahme der Al-Funken. Sie läßt erkennen, daß die Funken die Neigung haben, in unmittelbarer Nähe der Stelle ihres ersten Entstehens sich neu zu bilden, so daß eine Art Funkennest entsteht. Gelegentlich finden sich aber auf den Aufnahmen gut abgegrenzte, kreisförmige Gebilde, die als einzelne Funken anzusprechen sind. Eine Anzahl dieser Einzelfunken wurde in der Weise ausgemessen, daß die photographische Platte mit Hilfe eines Hörsaalprojektionsapparates in etwa 30facher linearer Vergrößerung projiziert wurde, so daß die gesamte lineare Vergrößerung 750fach war. Bei dieser

Fig. 1.

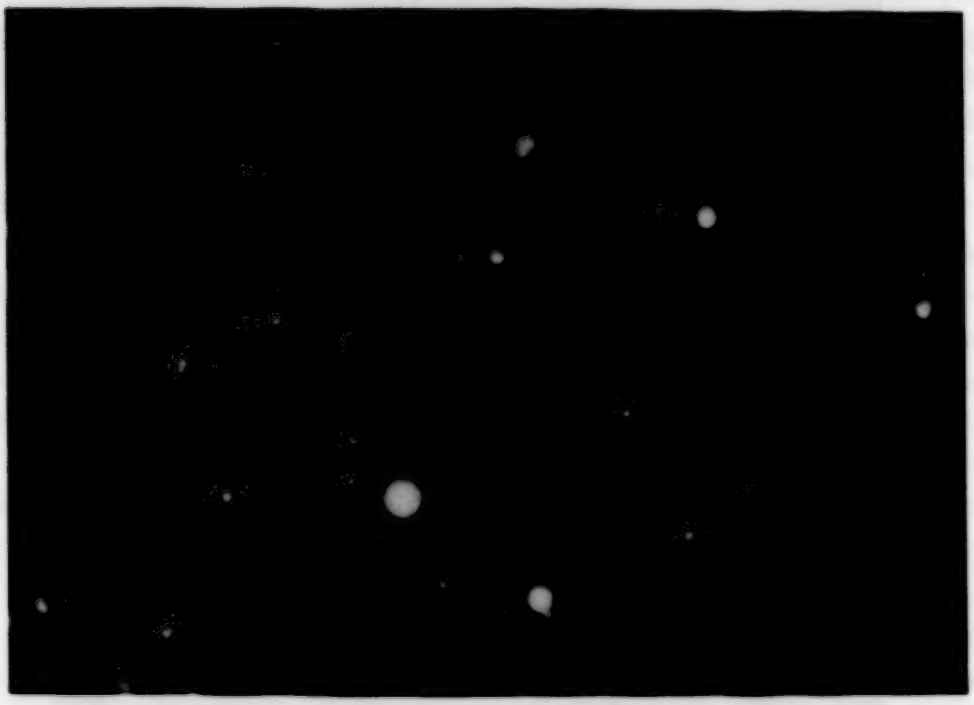


Fig. 2.

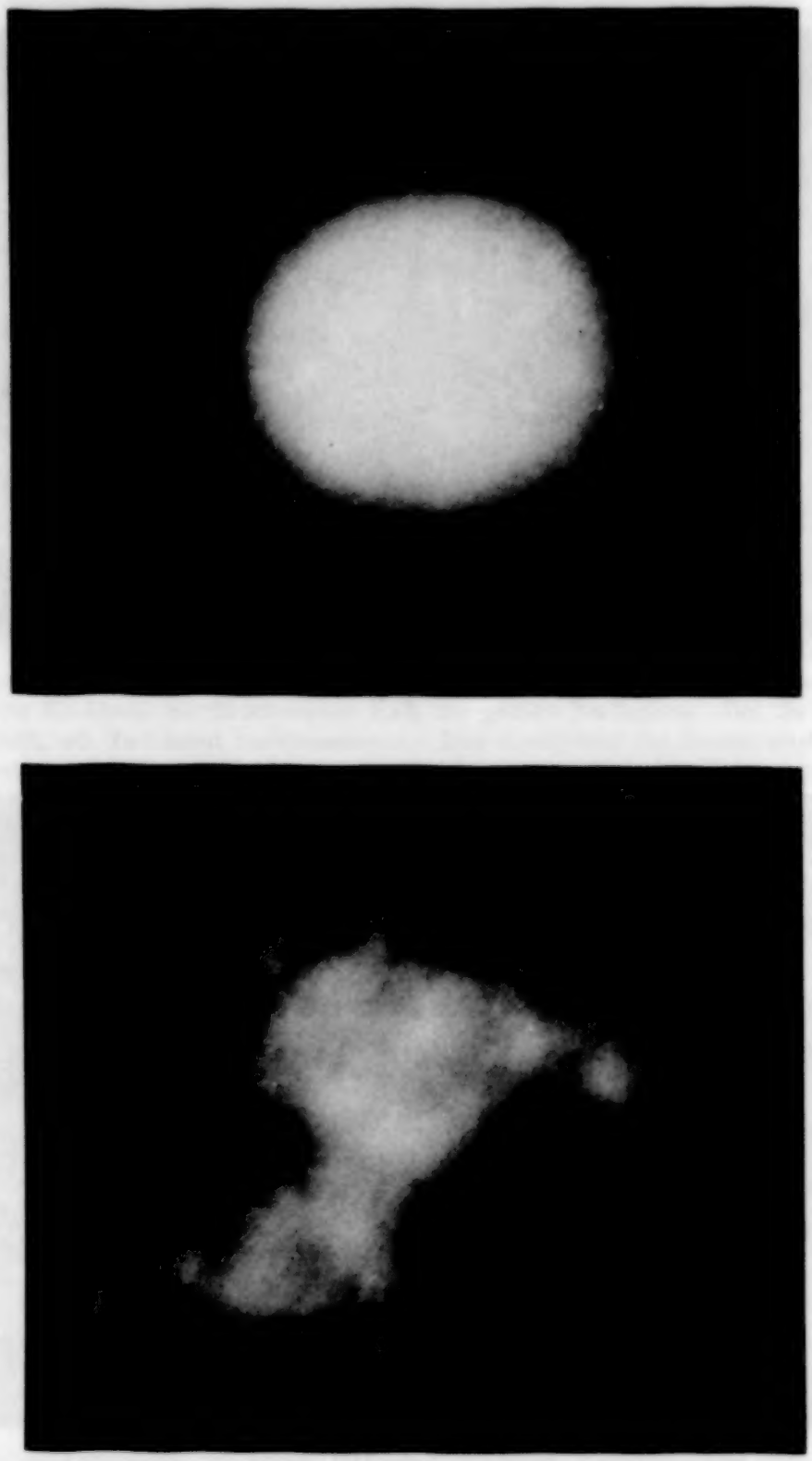


Fig. 3.

Vergrößerung wurde bei den verschiedenen Funken mit geringen Schwankungen bei Al ein Durchmesser von 0,45 cm gemessen. Der wahre Funkendurchmesser betrug also $4{,}5/750 = 6 \cdot 10^{-4}$ cm. Ihr Querschnitt demnach $2{,}8 \cdot 10^{-7}$ cm^2.

Bei Ta verhalten sich die Funken wesentlich anders. Zwar kamen hier ebenfalls Funken von $6 \cdot 10^{-4}$ cm Durchmesser vor. Die meisten Funken waren jedoch viel größer. Fig. 2 zeigt eine Aufnahme bei 25facher linearer Vergrößerung. Der Unterschied gegen Fig. 1 ist deutlich. Funkennester kommen auch vor, aber weniger ausgeprägt. Fig. 3 zeigt zum Vergleich nebeneinander einen großen Ta-Funken von 0,01 cm Durchmesser und ein Al-Funkennest, das sich aus lauter kleinen offenbar zeitlich aufeinanderfolgenden Funken zusammensetzt. Die Formierungsfunken in gleicher Weise zu photographieren, gelang nicht, weil sie zu lichtschwach sind und sich von dem gleichmäßig leuchtenden Grunde auf der Platte nicht genügend abheben.

11. Die Dauer und die Elektrizitätsmenge der Funken.

Dauer und Elektrizitätsmenge der Funken wurden durch Oszillographenaufnahmen bestimmt. Wenn eine Ventilzelle mit einer höheren Betriebsspannung und Vorwiderstand betrieben wird, so wird im Augenblick des Funkeneinsatzes infolge der Stromzunahme die Spannung an der Ventilzelle abfallen, dieser Spannungsabfall führt dann zu einer Entladung der sehr großen elektrostatischen Kapazität der Ventilanode, worauf nach Erlöschen des Funkens diese wieder auf volle Spannung geladen wird. Infolgedessen gibt das Oszillogramm in diesem Falle nicht den Funkenstrom, sondern eine verwickelte Kombination aus ihm und einem Ladestrom.

Deshalb wurde bei den Aufnahmen grundsätzlich ohne irgendeinen Vorwiderstand gearbeitet, indem mit Hilfe eines von 2 zu 2 Volt einstellbaren Zellenschalters gerade diejenige Spannung eingestellt wurde, bei der das Funkenspiel in der gewünschten Stärke vorhanden war. Bei einem gewöhnlichen Funken hätte dieses Verfahren zu einem Batteriekurzschluß geführt. Bei den hier untersuchten Funken ist jedoch die Löschwirkung so außerordentlich groß, daß die Funken mit konstanter Spannung an der Funkenstrecke untersucht werden können.

A. Aluminium in Boraxlösung. Fig. 4 zeigt ein Oszillogramm von Al in Boraxlösung bei 323 Volt. Es lag hier bereits ausgesprochenes Formierungsfunkenspiel vor. Die Figur zeigt, daß die Formierungsfunken Schwankungen des Stromes hervorrufen, die gegenüber dem mittleren, die Schicht verstärkenden Formierungsstrom von 0,4 mA/cm^2 nur gering-

fügig sind. Die darüber geschriebene Kurve 50periodigen Wechselstromes dient als Zeitmarke.

Fig. 5 zeigt das gleiche bei etwas weiter fortgeschrittener Formierung, und zwar einer Spannung von 363 Volt. Hier beginnen bereits einzelne Funkenkomplexe deutlicher hervorzutreten. Die Stromdichte war die gleiche wie bei Fig. 4.

Bei Fig. 6 ist die Spannung auf 401 Volt gestiegen. Wir befinden uns im Bereich der Maximalspannungsfunken. Die Stromdichte des konstanten Formierungsstromes beträgt nur noch 0,13 mA/cm². Auf dieser Aufnahme

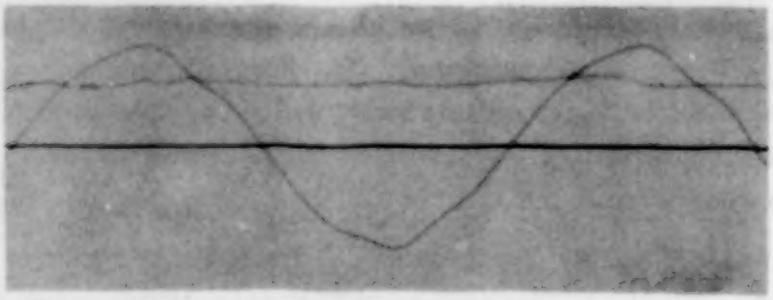


Fig. 4.

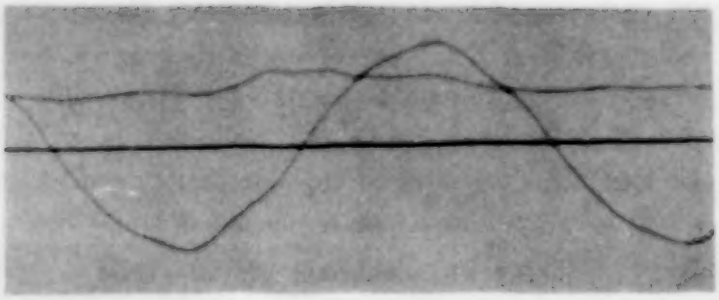


Fig. 5.

sind bereits die einzelnen Funkenkomplexe sehr gut zu erkennen. Das mit *a* bezeichnete Gebilde ist als ein schwächerer, das mit *b* bezeichnete als ein nicht völlig ausgeklungener stärkerer Funke anzusehen. Es ergibt sich bei *a* eine Anstiegsdauer des Stromes von $0{,}76 \cdot 10^{-3}$ sec, ein Abklingen von $1{,}86 \cdot 10^{-3}$ sec, eine gesamte Elektrizitätsmenge von $0{,}95 \cdot 10^{-6}$ Coulomb. Bei *b* sind die entsprechenden Werte $1{,}62 \cdot 10^{-3}$ sec; $3{,}24 \cdot 10^{-3}$ sec; $3{,}75 \cdot 10^{-6}$ Coulomb.

Die Zelle blieb weiter an der Spannung von 401 Volt liegen. Ihre Weiterformierung an dieser Spannung ist aus der Abnahme des konstanten Stromes und dem Seltenerwerden der Funken zu erkennen.

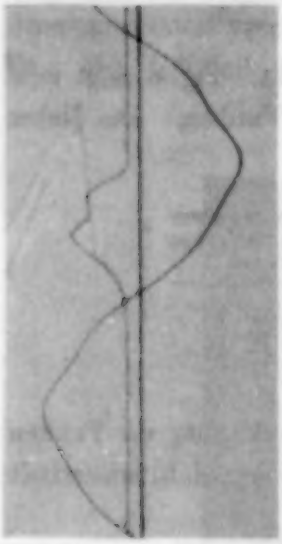


Fig. 7.

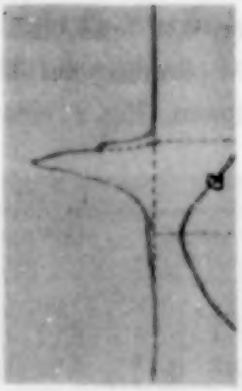


Fig. 9.

Fig. 6.

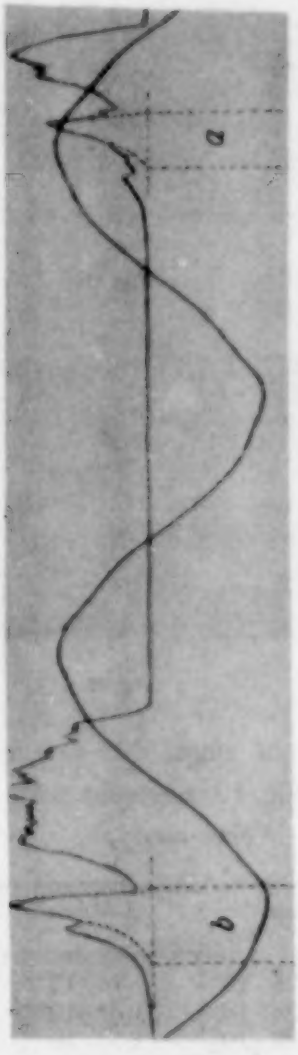


Fig. 8.

Fig. 10.

Fig. 7 zeigt nur noch einen einzelnen größeren Funken bei einer konstanten Stromdichte von 0,084 mA/cm².

Hierauf wurde die Spannung auf 422 Volt erhöht. Fig. 8 zeigt zwei ausgeprägte Funkengruppen, Fig. 9 einen einzigen Funken. Die Daten der Funken sind:

Fig.	Anstieg sec	Abklingen sec	Elektrizitätsmenge Coulomb
8 a	$0{,}52 \cdot 10^{-3}$	$1{,}66 \cdot 10^{-3}$	$2{,}8 \cdot 10^{-6}$
8 b	$0{,}74 \cdot 10^{-3}$	$2{,}22 \cdot 10^{-3}$	$5{,}2 \cdot 10^{-6}$
9 a	$0{,}82 \cdot 10^{-3}$	$2{,}82 \cdot 10^{-3}$	$4{,}1 \cdot 10^{-6}$

B. Aluminium in Zitronensäure. Während in Boraxlösung die Funken die Neigung haben, sich zu Gruppen zusammenzuschließen, d. h. wiederholt

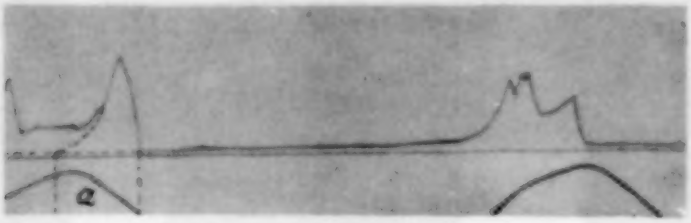


Fig. 11.

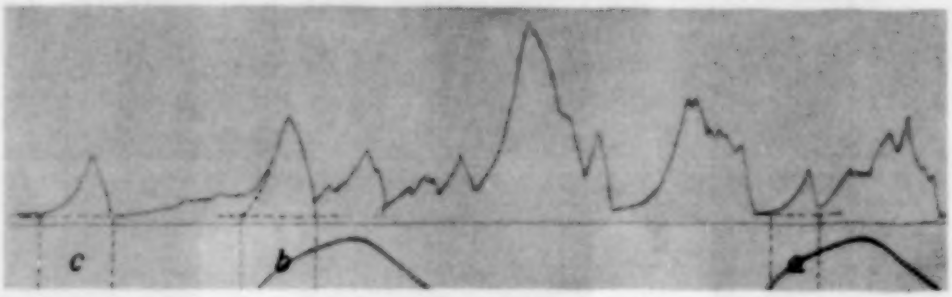


Fig. 12.

an der gleichen Stelle zu zünden, treten in Zitronensäure die Funken vielfach einzeln auf. Fig. 10 zeigt ein derartiges Verhalten bei 540 Volt Maximalspannung. Die Werte sind:

	Anstieg sec	Abklingen sec	Elektrizitätsmenge Coulomb
a	$0{,}25 \cdot 10^{-3}$	$1{,}76 \cdot 10^{-3}$	$0{,}75 \cdot 10^{-6}$
b	$0{,}26 \cdot 10^{-3}$	$1{,}54 \cdot 10^{-3}$	$0{,}69 \cdot 10^{-6}$
c	$0{,}22 \cdot 10^{-3}$	$1{,}56 \cdot 10^{-3}$	$0{,}65 \cdot 10^{-6}$
d	$0{,}34 \cdot 10^{-3}$	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$	$0{,}78 \cdot 10^{-6}$

Wurde der Zitronensäure ein wenig NaOH zugesetzt, so mußte die Spannung etwas verringert werden, da die Maximalspannung jetzt niedriger ist. Bei 509 Volt treten sogleich wesentlich kräftigere und gruppen-

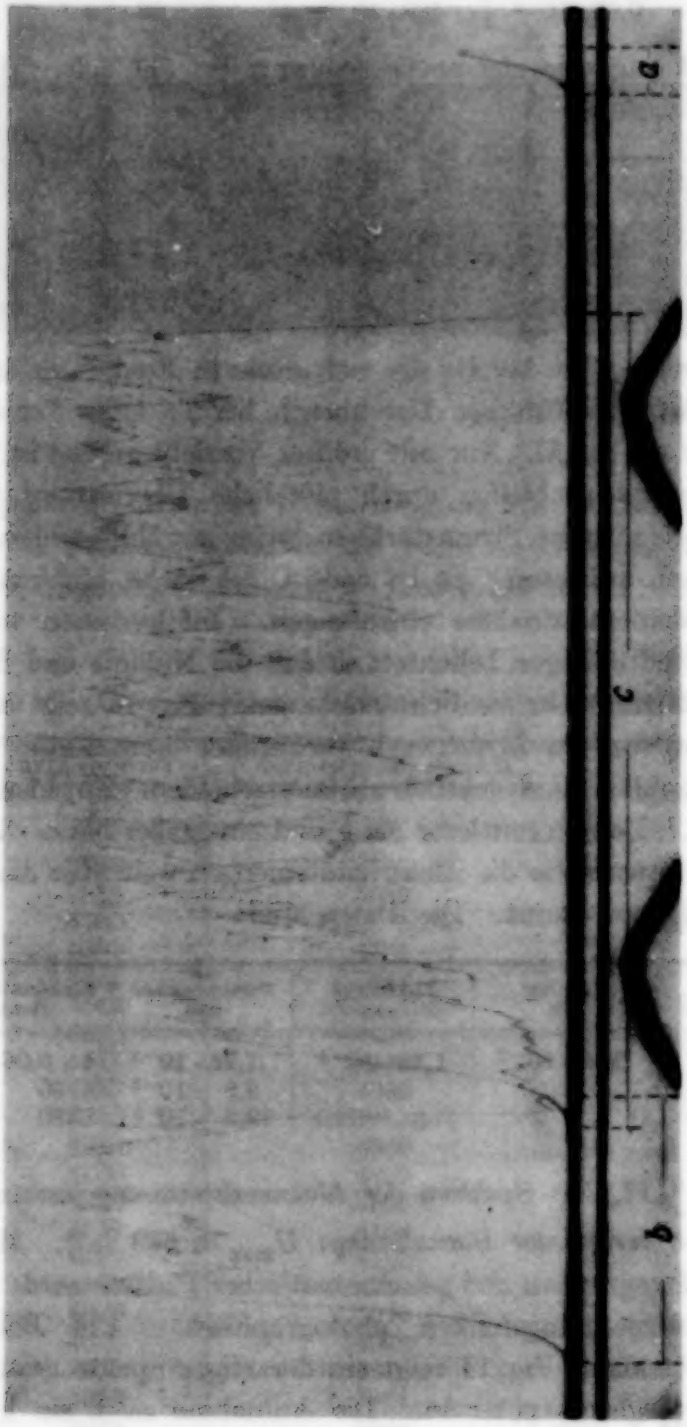


Fig. 13.

weise angeordnete Funken auf, wie Fig. 11 zeigt. Die Werte des Gebildes *a* sind:

Anstieg sec	Abklingen sec	Elektrizitätsmenge Coulomb
$0{,}68 \cdot 10^{-3}$	$2{,}6 \cdot 10^{-3}$	$3{,}86 \cdot 10^{-6}$

Fig. 12 zeigt die gleiche Erscheinung bei 511 Volt. Hier lassen sich einzelne Individuen herausgreifen, z. B. bei *a*, *b* und *c*.

	Anstieg sec	Abklingen sec	Elektrizitätsmenge Coulomb
a	$0{,}34 \cdot 10^{-3}$	$1{,}54 \cdot 10^{-3}$	$1{,}04 \cdot 10^{-6}$
b	$1{,}04 \cdot 10^{-3}$	$1{,}92 \cdot 10^{-3}$	$4{,}77 \cdot 10^{-6}$
c	$0{,}93 \cdot 10^{-3}$	$2{,}0 \cdot 10^{-3}$	$2{,}35 \cdot 10^{-6}$

C. Tantal. Wie bereits die viel größeren Funken in den Figuren erwarten lassen, verläuft der Durchbruch bei Ta ohne Vorwiderstand viel stürmischer als bei Al. Nur mit größter Vorsicht gelingt es, Beschädigung der Oszillographenschleifen durch plötzliche Überlastung zu vermeiden. Dazu muß die mittlere Stromstärke so gering gewählt werden, daß nur noch selten Funken auftreten. Es ist dann Glückssache, einen solchen Funken bei einer Momentaufnahme einzufangen. Infolgedessen wurde während mehrerer Umdrehungen belichtet, so daß die Nullinie und der kontinuierliche Grundstrom sehr verdickt erscheinen. Fig. 13 zeigt eine Aufnahme der Funken von Ta in schwach verdünnter Boraxlösung bei 475 Volt. Drei Durchschläge sind deutlich zu unterscheiden. Ein kleiner, denen des Al ähnlich, bei *a*, ein mittlerer bei *b* und ein großer bei *c*. Sie zeigen, daß sowohl die Dauern wie die Elektrizitätsmengen weit über das hinausgehen, was beim Al vorkommt. Die Daten sind:

	Anstieg sec	Abklingen sec	Gesamtdauer sec	Elektrizitätsmenge Coulomb
a	$0{,}36 \cdot 10^{-3}$	$1{,}36 \cdot 10^{-3}$	$1{,}72 \cdot 10^{-3}$	$2{,}06 \cdot 10^{-6}$
b	—	—	$9{,}6 \cdot 10^{-3}$	$95 \cdot 10^{-6}$
c	—	—	$29{,}2 \cdot 10^{-3}$	$290 \cdot 10^{-6}$

III. Die Spektren der Maximalspannungsfunken.

1. Al *in verdünnter Boraxlösung*; $U_{max} = 620$ Volt. Mit Hilfe eines Prismenspektrographen und panchromatischer Platten wurde das Spektrum der Maximalspannungsfunken photographiert. Die Belichtungsdauer betrug 24 Stunden. Fig. 14 zeigt ein derartiges Spektrogramm mit einem Quecksilbervergleichsspektrum. Die Aufnahme zeigt ein kräftiges Kon-

tinuum im ganzen Empfindlichkeitsgebiet der Platte. Die Lücke im Grün ist nicht reell, sondern durch Unempfindlichkeit der Platte an dieser Stelle hervorgerufen. Über dieses Kontinuum lagert sich ein Funkenspektrum, dessen Ausmessung die in Tabelle 1 aufgeführten Linien ergab. Hiernach

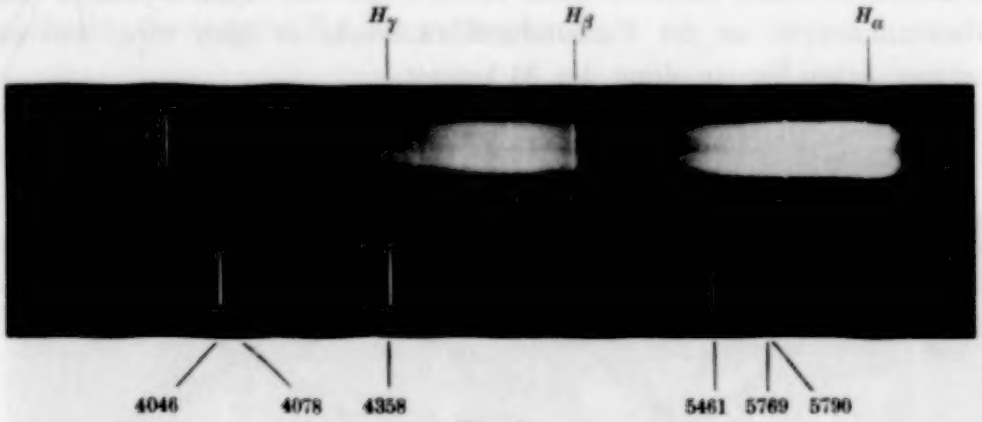


Fig. 14.

kommen im Spektrum neben der Balmerserie des Wasserstoffs eine Anzahl Funkenlinien des Sauerstoffs, ferner die gelbe Natriumlinie und endlich zwei sehr stark ausgeprägte ultraviolette Linien des Al vor. Die Deutung

Tabelle 1.

Spektrum der Maximalspannungsfunken von Al *in Boraxlösung.*

Nr.	Ausgemessene Wellenlänge Å	Entsprechende absolute Wellenlänge nach Kayser Å	Element
1	6563	6563	H
2	5889	5889	Na
3	5700	5696, 5688	Al, Na
4	4861	4861	H
5	4842	4849	H
6	4662	4663, 4665	Al, Na
7	4650	4650	O_{II}
8	4411	4414	O_{II}
9	4366	4366	O_{II}
10	4350	4351, 4349	O_{II}, O
11	4340	4340	H
12	4196	4189	O_{II}
13	4190	4185	O_{II}
14	4177	4169	O_{II}
15	4127	4120	O_{II}
16	4101	4101	H
17	4080	4079	O_{II}
18	4078	4076	O_{II}
19	3978	3973	O_{II}
20	3963	3961	Al
21	3942	3944	Al

des Spektrums liegt nahe. Das Kontinuum wird durch das auf hohe Temperatur erhitzte Aluminiumoxyd hervorgerufen. Darüber lagert sich in der durch den Funken hervorgerufenen und sogleich von ihm durchschlagenen Gasblase das Linienspektrum. Daß in diesem Spektrum die ultravioletten Al-Linien so stark vertreten sind, beweist, daß die Glühtemperatur des Aluminiumoxyds an der Funkendurchbruchstelle so hoch wird, daß es zur merklichen Verdampfung des Al kommt.

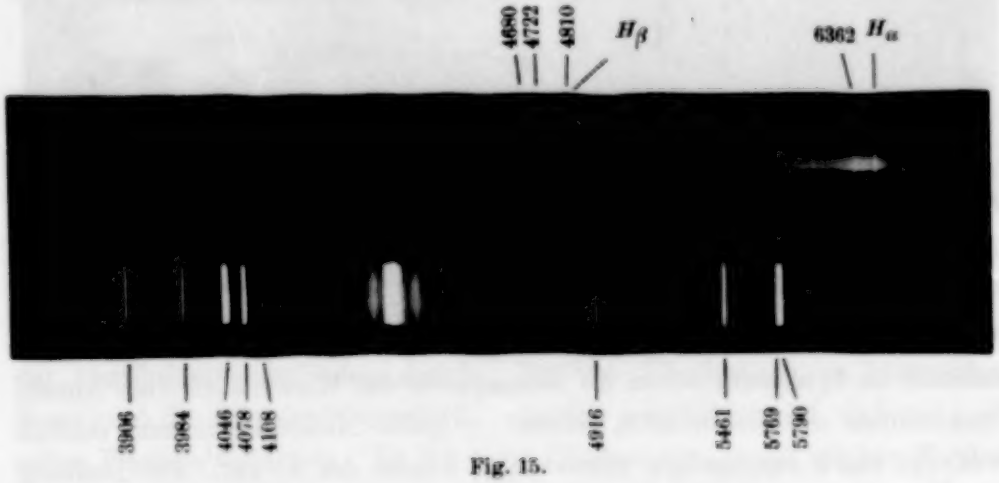


Fig. 15.

Die waagerechte Streifung der Aufnahme ist nicht durch einen schlechten Spalt, sondern eine ungleichmäßige Verteilung der leuchtenden Funken verursacht.

2. Ta *in sehr stark verdünntem Zinkkaliumcyanür* (K_2ZnCy_4).

$$U_{max} = 550 \text{ Volt}.$$

Tabelle 2.

Spektrum der Maximalspannungsfunken von Tantal in Zinkkaliumcyanidlösung.

Nr.	Ausgemessene Wellenlänge Å	Entsprechende absolute Wellenlänge nach Kayser Å	Element
1	6563	6563	H
2	6355	6362	Zn
3	4861	4861	H
4	4810	4810	Zn
5	4720	4722	Zn
6	4679	4680	Zn
7	4645	4650	O_{II}
8	4412	4414	O_{II}
9	4382	4388	K
10	4350	4351, 4349	O_{II}, O
11	4340	4340	H
12	3871	3864	O_{II}

Belichtungsdauer 48 Stunden unter häufiger Erneuerung des Elektrolyten. Quecksilberspektrum stark überbelichtet. Die Ausmessung von Fig. 15 ergab die Werte der Tabelle 2.

Außer der Balmerserie und einigen Sauerstoffunkenlinien treten hier verschiedene Zinklinien stark hervor, während die Na-Linie fehlt und dafür vielleicht die violette K-Linie vorhanden ist.

IV. Das Spektrum des kontinuierlichen Leuchtens unterhalb der Funkenspannung.

Das kontinuierliche Leuchten des Al unterhalb der Funkenspannung[1]) ist in Fig. 16 aufgenommen. Die Aufnahme mußte 5 Tage lang belichtet

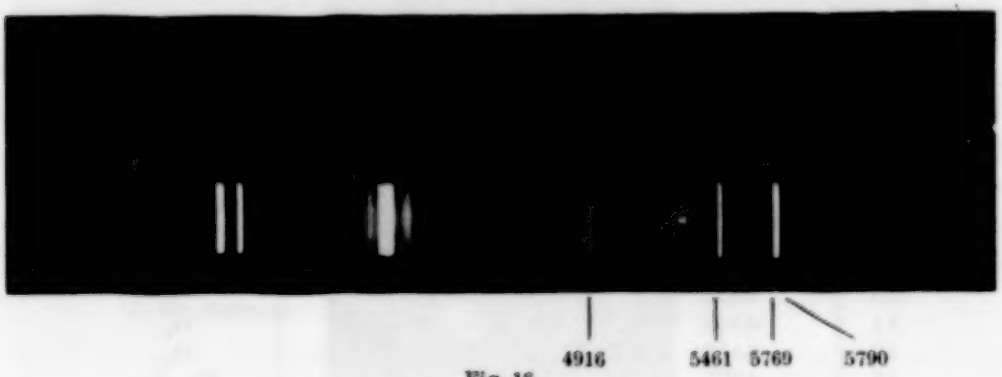


Fig. 16.

werden, wobei das Al trotz Verwendung von Wechselstrom zum Niedrighalten der Spannung alle 5 Stunden erneuert werden mußte.

Um eine möglichst große Helligkeit zu erhalten, wurde in diesem Falle nicht reines Al, sondern aus einem amerikanischen Elektrolytkondensator entnommenes Al mit 1,01% Mangangehalt verwandt, dessen Licht einen rötlich-gelblichen Ton hatte.

Dementsprechend liegt das Kontinuum dieses Leuchtens nach Fig. 16 auch im Orange und Gelb. Wie weit es sich in Wirklichkeit nach Grün hin erstreckt, läßt sich aus der Aufnahme nicht feststellen, da die verwandte Platte gerade an der kritischen Grenze des Leuchtens unempfindlich wird. Das von John S. Forrest[2]) an Al mit unbekannten Beimengungen aufgenommene Kontinuum liegt viel weiter im Grün, ein Zeichen, daß dieses kontinuierliche, durch Elektronenstöße hervorgerufene, den Phosphoreszenzprozessen analoge Leuchten im wesentlichen durch die Zusätze zum Al bedingt ist und das Spektralgebiet je nach der Art dieser Zusätze wechselt.

[1]) John S. Forrest, Phil. Mag. **10**, 1003, 1930.
[2]) l. c.

V. Die Funken bei verringertem Druck.

Wird eine Ventilanode in einem abgeschlossenen Gefäß formiert, während der Raum über dem Elektrolyten bis auf den Dampfdruck des Wasserdampfes bei 0° C evakuiert ist, so bilden die Maximalspannungsfunken bei einer Maximalspannung von etwa 550 Volt im Elektrolyten sehr farbenprächtige, purpurne, rasch wechselnde, blumenartige Fackeln, die mit einem weißleuchtenden Fußpunkt auf dem Ventilmetall aufsitzen. Fig. 17 zeigt

Tabelle 3.

Spektrum der Fackeln bei Tantal in NaOH-*Lösung.*

Nr.	Ausgemessene Wellenlänge Å	Entsprechende absolute Wellenlänge nach Kayser Å	Element
1	6563	6563	H
2	4861	4861	H
3	4700	4699, 4705, 4693	O_{II}, O_{II}, Ta
4	4673	4676, 4669, 4681	O_{II}, Ta, Ta
5	4660	4665	Na
6	4649	4650	O_{II}
7	4640	4638	O_{II}
8	4598	4596	O_{II}
9	4590	4590	O_{II}
10	4460	4465	O_{II}
11	4448	4443	O_{II}
12	4412	4414	O_{II}
13	4375	4378, 4369	Ta, O_{II}
14	4352	4351, 4349	O_{II}, O
15	4340	4340	H
16	4320	4320, 4317	O_{II}, O
17	4304	4303	O_{II}
18	4278	4279	Ta
19	4255	4254	O_{I}
20	4194	4189	O_{II}
21	4189	4185	O_{II}
22	4122	4120	O_{II}
23	4107	4101	H
24	4080	4079	O_{II}
25	4076	4076	O_{II}
26	3985	3983	O_{II}
27	3978	3973, 3970	O_{II}, Ta
28	3955	3954	O_{II}
29	3907	3907, 3918	O_{II}, Ta

eine solche Fackel. Das Spektrum dieser Fackeln bei Ta in NaOH und 550 Volt Maximalspannung ist in Tabelle 3 enthalten. Es zeigt außer der Balmerserie eine größere Anzahl O_{II}-Linien, eine Na-Linie und einige nicht ganz sichere Ta- und Na-Linien. Die gelbe Na-Linie fehlt. Die purpurne Farbe der Fackeln rührt von der überwiegenden Intensität der H_α-Linie her.

Diese Fackeln sind ein evidenter Beweis dafür, daß die Funken zum Teil im Gas verlaufen.

Infolgedessen kann diese Fackelbildung als scharfes Kriterium dafür verwandt werden, bei welcher Maximalspannung das Hinausstoßen der Funken in die Gasblase beginnt. Es ist zu diesem Zwecke nur nötig, durch allmähliches Verdünnen des Elektrolyten die Maximalspannung immer weiter zu erhöhen und im evakuierten Gefäß zu beobachten, wann die Purpurfackelbildung einsetzt. Ein derartiger Versuch mit Ta in NaOH ergab einen gut ausgeprägten Einsatz der Fackelbildung bei einer Maximalspannung von 340 Volt. Unterhalb dieser Spannung war keine Spur von

Fig. 17.

Fackelbildung vorhanden. Es ist sehr bemerkenswert, daß diese Spannung von 340 Volt gerade die Mindestspannung ist, bis zu der hinab eine selbständige Funken- oder Glimmentladung in einem sauerstoffhaltigen Gas möglich ist.

Somit ergibt sich: Unterhalb von 340 Volt besteht der Funke lediglich in einer plötzlichen Erhitzung eines außerordentlich dünnen Kanals der Oxydschicht mit darauffolgender Unterbrechung durch eine teils thermische, teils elektrolytische Bildung einer Gasblase.

Oberhalb von 340 Volt durchschlägt der Funke die entstandene Gasblase und kommt erst durch starke Expansion der Gasblase infolge der gewaltigen Temperaturerhöhung zum Erlöschen, worauf die Gasblase durch Abkühlung wieder zusammensinkt. Beides führt zu dem eigentümlich knisternden Geräusch, das für die Maximalspannungsfunken oberhalb von 340 Volt charakteristisch ist.

VI. Diskussion der Ergebnisse.

1. Bei Al in Boraxlösung besteht ein Maximalspannungsfunke darin, daß eine Elektrizitätsmenge von etwa $4 \cdot 10^{-6}$ Coulomb in $3 \cdot 10^{-3}$ sec einen Oxydquerschnitt von $3 \cdot 10^{-7}$ cm^2 und beispielsweise bei 420 Volt von $4{,}4 \cdot 10^{-5}$ cm Dicke durchsetzt. Wird mit Hilfe dieser Daten und der bekannten spezifischen Wärme des Al_2O_3 die maximale Temperatur des durchströmten Al-Stückes adiabatisch ausgerechnet, so ergeben sich $28 \cdot 10^6$ °C, woraus folgt, daß selbst in der angegebenen kurzen Zeit der Vorgang durchaus nicht adiabatisch verläuft, oder daß ein wesentlicher Teil der Funkenenergie zur Bildung der den Funken löschenden Gasblase verwandt wird.

Bei Tantal sind derartige Rechnungen nicht möglich, weil Funkendurchmesser und Elektrizitätsmenge zu sehr schwanken.

2. Bisher waren zwei Arten von Funken bekannt, die Formierungsfunken, die eine Weiterformierung zwar verlangsamen, aber durchaus nicht vereiteln, und die Maximalspannungsfunken, die eine Weiterformierung verhindern. Die Feststellung, daß diese Maximalspannungsfunken unterhalb von 350 Volt ein reiner Wärmedurchschlag des Oxyds sind, während sich dann oberhalb von 350 Volt ein Durchschlag der entstandenen Gasblase anschließt und damit das beobachtete knisternde Geräusch, die Linienspektren und bei geringem Druck die Fackeln hervorruft, ist leider nicht geeignet, das Problem zu vereinfachen. Denn es entstehen sofort die beiden Fragen: a) weshalb die Formierungsfunken, sobald sie die kritische Spannung von 350 Volt überschreiten, nicht auch in die Gasblase hineinstoßen; b) weshalb diese kritische Spannung von 350 Volt in der Kurve, die den Zusammenhang zwischen Maximalspannung und Konzentration des Elektrolyten darstellt, in keiner Weise gekennzeichnet ist. Denn diese Kurve ist eine Gerade, wenn die Maximalspannung über dem Logarithmus der Konzentration aufgetragen wird, und diese Gerade geht ohne die geringste Richtungsänderung durch 350 Volt hindurch. Es erscheint uns deshalb richtiger, mit dem Versuch einer umfassenden Theorie der Formierungs- und Maximalspannung noch zu warten, bis noch weiteres klärendes Material beigebracht ist.

Über die Woodsche Methode zur Trennung der *D*-Linien.

Von **E. Gaviola** und **Peter Pringsheim** in Berlin.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juli 1932.)

Es wird gezeigt, daß die Methode zur Trennung der *D*-Linien mit Hilfe einer parallel zur optischen Achse geschliffenen Quarzplatte zwischen gekreuzten Nicols nur brauchbare Resultate liefert, wenn der Öffnungswinkel des verwandten Strahlenbündels 1° nicht wesentlich übersteigt. Die anderenfalls auftretenden Interferenzbilder werden diskutiert.

Das Prinzip der von R. W. Wood[1]) erdachten geistreichen Methode zur Trennung der *D*-Linien[1]) wird von ihm selbst in Kürze folgendermaßen beschrieben (Fig. 1): Die von einer *D*-Linienlichtquelle kommende Strahlung wird mit Hilfe einer Linse L_1 großer Öffnung parallel gemacht, durch einen Nicol N_1 linear polarisiert und durchsetzt dann eine planparallele Quarzplatte P, deren optische Achse (X) in der Plattenebene ($X\,Y$)

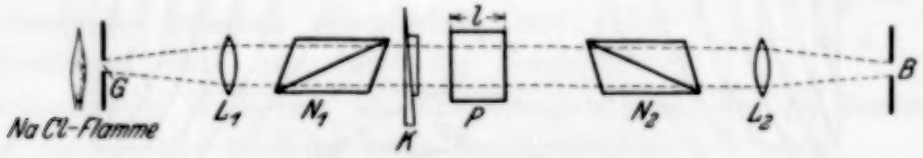


Fig. 1. Versuchsanordnung.

liegt und mit dem elektrischen Vektor des einfallenden Lichtes einen Winkel von 45° bildet. Durch geeignete Wahl der Plattendicke (l) kann es erreicht werden, daß der Gangunterschied zwischen ordentlichem und außerordentlichem Strahl genau $\varkappa \cdot 2\,\pi$ ($\varkappa$ eine ganze Zahl) für die eine *D*-Linie (etwa D_1) und $\varkappa \cdot 2\,\pi + \pi$ für die andere *D*-Linie (etwa D_2) beträgt: dann ist nach dem Austritt aus der Quarzplatte die Polarisationsebene von D_1 wieder die ursprüngliche, die von D_2 aber um 90° dagegen gedreht, so daß D_2 durch einen zweiten gegen N_1 gekreuzten Nicol N_2 nicht ausgelöscht wird. Hat die Quarzplatte nicht genau die richtige Dicke, so läßt sich der gewünschte Gangunterschied dadurch herstellen, daß man die Platte um einen kleinen Winkel um ihre optische Achse kippt und so den Lichtweg im Innern des Kristalls vergrößert. Bei entsprechender Veränderung dieses Winkels bzw. Verlängerung des Lichtweges vertauschen D_1 und D_2 ihre Rolle, so daß also nun D_2 durch

[1]) R. W. Wood, Phil. Mag. **27**, 524, 1914; R. W. Wood u. L. Dunoyer, ebenda **27**, 1018, 1914; R. W. Wood u. F. M. Mohler, Phys. Rev. (2) **11**, 70, 1918.

N_2 ausgelöscht wird. Schließlich wird durch eine zweite Linse L_2 die Lichtquelle in natürlicher Größe auf die gewünschte Stelle abgebildet, die dann nur mit dem Licht der einen D-Linie beleuchtet wird. Als besonderer Vorteil wird der verhältnismäßig große Querschnitt des als primäre Lichtquelle verwendbaren Diaphragmas B hervorgehoben, in Woods eigenen Versuchen hatte es eine Höhe von 1,5 cm bei 0,5 cm Breite.

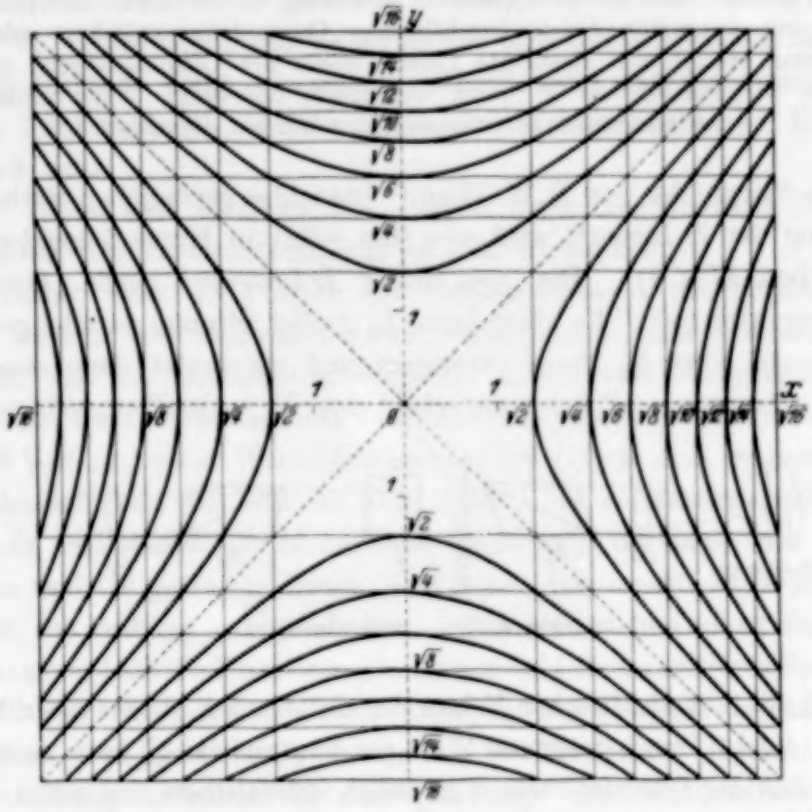


Fig. 2. Schema der Interferenzfigur beim Durchgang schwach konvergenter Lichter durch den Quarzblock.

In Wahrheit sind aber die Verhältnisse bei weitem nicht so einfach, als es hier geschildert wurde, und zwar liegt das an dem äußerst hohen Anspruch, der bei der großen erforderlichen Dicke der Quarzplatte (nach Wood rund 32 mm) an die Parallelität des Strahlenbündels gestellt werden muß. Ist dieser nicht erfüllt, so erhält man bei streng monochromatischem Primärlicht nicht ein in seiner ganzen Fläche gleichmäßig beleuchtetes Bild, sondern dasselbe ist, wie stets beim Durchgang konvergenten Lichtes durch einen einachsigen Kristall, von einer Schar von dunklen Interferenzstreifen durchzogen, in unserem Falle von Hyperbeln, deren Abstand von der Mitte (wenn dort der Gangunterschied $\varkappa\, 2\,\pi$ beträgt) sich wie die Quadratwurzeln

der geraden Zahlen verhält (Fig. 2); in den dunklen Streifen beträgt der Gangunterschied zwischen ordentlichem und außerordentlichem Strahl jeweils ein ungerades Vielfaches von π (bzw. von $\lambda/2$). Die von den am weitesten nach innen gelegenen Hyperbeln begrenzte sternförmige Fläche wird im folgenden kurz als das Zentralfeld bezeichnet. Enthält die Primärstrahlung beide D-Linien, und ist in der einen (D_2) nach Durchgang durch den Kristall die Phasenverschiebung um π größer als in der anderen (D_1), so ist D_2 immer an den Stellen ausgelöscht, wo D_1 größte Intensität besitzt und die dunklen Hyperbeln von D_1 koinzidieren mit den Intensitätsmaximis von D_2.

Das Interferenzbild der Fig. 2 ist aus der Kristalloptik wohl bekannt. Es genügt daher, wenn die folgende Diskussion auf die Strahlen beschränkt wird, die unter einem Winkel α gegen die normal zur Plattenoberfläche stehende Z-Achse in der YZ-Ebene verlaufen. Da diese Strahlen immer senkrecht zur X-Achse, d. h. zur Kristallachse stehen, wird für sie eine Veränderung des Gangunterschiedes zwischen ordentlichem und außerordentlichem Strahl nur durch die Vergrößerung des Lichtweges im Innern des Kristalls verursacht, was die Rechnung sehr vereinfacht. Ist l die Dicke der Platte (Fig. 3), so wird

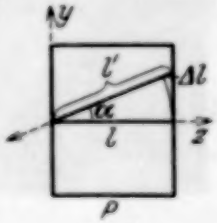


Fig. 3.

$$\Delta\lambda = l' - l = l\left(\frac{1}{\cos\alpha} - 1\right)$$

$$= l\frac{1-\cos\alpha}{\cos\alpha}$$

und, da für kleine α: $\cos\alpha = 1 - \frac{\alpha^2}{2}$,

$$\Delta\lambda = l\frac{\alpha^2}{2}.$$

Ist die Differenz zwischen den Brechungsexponenten für den ordentlichen und außerordentlichen Strahl δn, so ist der Gangunterschied zwischen den beiden Strahlen nach Zurücklegung des Weges l im Kristall $\delta n \cdot l$; dieser betrage für den in der Z-Richtung verlaufenden Strahl ein gerades Vielfaches der halben Wellenlänge $\left(\frac{\lambda_1}{2}\right)$ von D_1, ein ungerades Vielfaches der halben Wellenlänge $\left(\frac{\lambda_2}{2}\right)$ von D_2; dann hat bei unserer Anordnung D_2 in der Mitte des Interferenzbildes maximale Intensität, während D_1 aus-

gelöscht wird. Die Verhältnisse kehren sich um, wenn $\delta n \, \Delta l = \frac{\lambda}{2}$ wird, also für

$$\alpha^2 = \frac{\lambda}{\delta n l} .$$

Bei diesem Öffnungswinkel ist der äußerste Teil des Interferenzbildes genau so stark mit D_1 beleuchtet, wie das Zentrum mit D_2[1]). Nimmt man als „höchstzulässigen" Winkel α_{max} denjenigen an, bei dem am Rande der Figur beide D-Linien gleiche Intensität besitzen, so darf dort $\delta n \, \Delta l = \frac{\lambda}{4}$ werden, d. h.

$$\alpha_{max} = \sqrt{\frac{\lambda}{2 \delta n l}}$$

oder, da für die D-Linien im Quarz: $\delta n = 0{,}91 \cdot 10^{-2}$ und die Dicke unserer Quarzplatte $l = 3{,}23$ cm,

$$\alpha_{max} = 0{,}0316 = \text{etwa } 1^\circ 50'.$$

Befindet sich das leuchtende Objekt vom Durchmesser g in der Brennebene der Linse L_1 mit der Brennweite f, so bilden die vom Objektrand kommenden

Fig. 4.

Strahlen nach dem Durchgang durch die Linse mit der z-Achse den Winkel $\alpha = \frac{g}{2f}$ (für kleine α den Winkel für den Tangens gesetzt). Um also der obigen Bedingung zu genügen, darf g nicht größer sein als

$$g = 0{,}063 \, f,$$

oder für die von Wood verwandte Linse mit $f = 10$ cm:

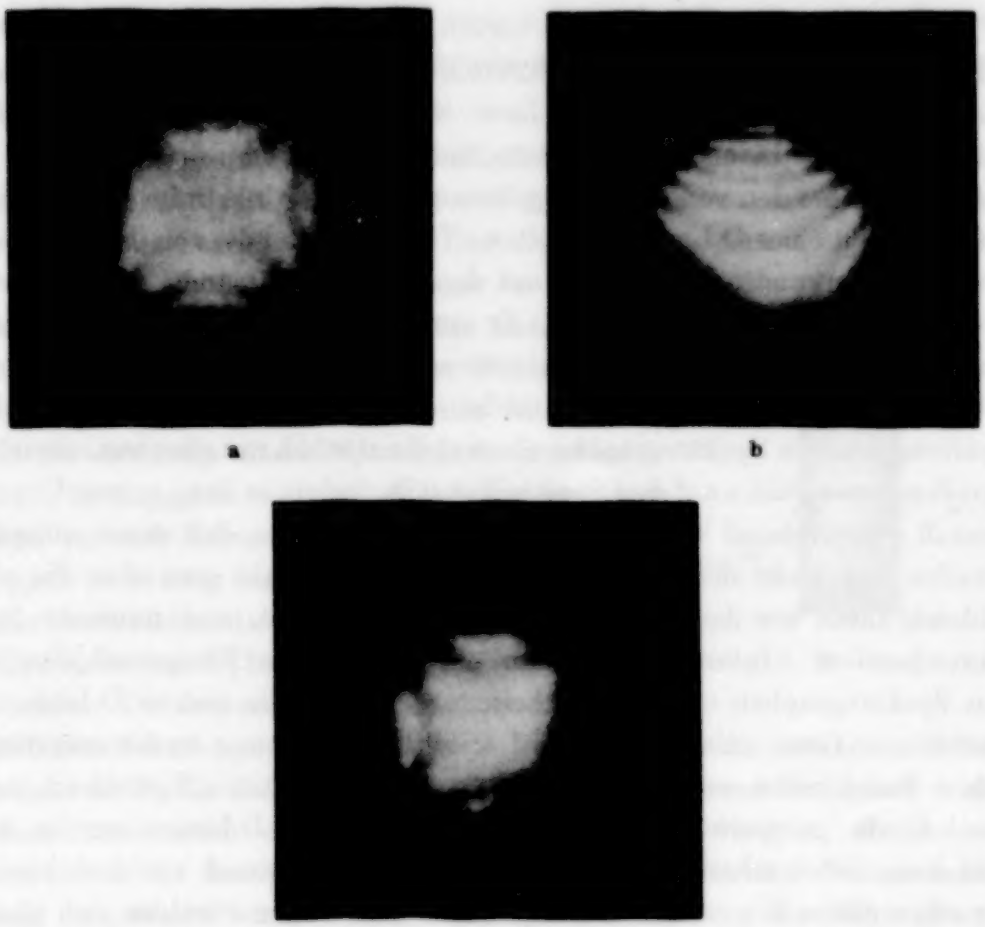
$$g = 0{,}63 \text{ cm}.$$

Legt man auf größere spektrale Reinheit über das ganze Bild hin Wert, so muß man die Blendenöffnung noch kleiner wählen. Wir haben bei einer Brennweite von 7,5 cm und einer Kreisblende von 2 mm Durchmesser bei richtiger Justierung weniger als 1% der auszulöschenden D-Linie in der totalen Intensität des aus der Apparatur austretenden Lichtes erhalten.

---

[1]) Vorausgesetzt, daß im Primärlicht D_1 und D_2 gleich hell sind.

Im allgemeinen wird die Quarzplatte nicht genau die Dicke besitzen, daß für den zentral durchgehenden Strahl der Gangunterschied für die eine *D*-Linie gerade ein ungerades Vielfaches von $\lambda/2$ ist; weder bei Wood noch bei unseren eigenen Platten war dies der Fall; dann hat man im Zentralfeld keine der beiden *D*-Linien ausgelöscht. Wood hilft dem dadurch ab, daß er seine Platte um die Achse kippt. Das entspricht aber nicht



a b c

Fig. 5.

wirklich einer Dickenänderung der Platte, also bei rein monochromatischem Primärlicht etwa einer Aufhellung des ursprünglich nur schwach belichteten Zentralfeldes, sondern — wie eine einfache geometrische Überlegung lehrt — einer Verschiebung des ganzen Interferenzbildes, so daß nun ein Teil der äußeren Hyperbeln in die Mitte des Gesichtsfeldes wandert (vgl. Fig. 5a und 5b); dies ist äußerst unvorteilhaft, weil hier die Winkelabstände zwischen aufeinanderfolgenden Maximis und Minimis viel kleiner werden

und man daher mit noch kleineren Öffnungen arbeiten muß, wenn man das ganze Bild nur mit einer *D*-Linie beleuchtet wünscht. Wir haben darum statt dessen unmittelbar vor dem Quarz einen Babinet-Soleilschen Kompensator *K* (Fig. 1) in den Strahlengang gebracht, der es nun wirklich gestattet, die Gesamtdicke der Quarzplatte in feiner Abstufung zu regulieren: so gelingt, nach Belieben das ursprünglich dunkle Zentralfeld aufzuhellen und umgekehrt (Fig. 5 a und c).

Auch Wood hat in seinen Veröffentlichungen bemerkt, daß unter Umständen das Gesichtsfeld von Streifen durchzogen ist, in denen teilweise die eine, teilweise die andere *D*-Linie hervortritt[1]), legt aber dieser Erscheinung keine besondere Bedeutung bei und erklärt ausdrücklich, daß es möglich sei, bei den von ihm angegebenen Öffnungswinkeln im ganzen Bild nur das Licht einer *D*-Linie zu erhalten. Trotzdem sind die von ihm erzielten Resultate einwandfrei, und zwar aus dem einfachen Grunde, weil er diese große Öffnung gar nicht ausnutzt. Er verwendet nämlich seine Anordnung zur Erregung von Oberflächenfluoreszenz an gesättigtem Na-Dampf von etwa 300°. Den Fluoreszenzfleck bildet er durch eine Linse scharf auf die Spaltebene seines Spektrographen ab, wobei natürlich nur ein ganz schmaler Streifen dieses Bildes auf den Spalt selbst fällt; indem er dann seinen Quarzkristall entsprechend kippt, gelingt es ihm ohne Mühe, daß dieser schmale Streifen nur Licht der einen *D*-Linie enthält. Sobald man aber die abbildende Linse vor dem Spektrographenspalt entfernt, und nunmehr (bei hinreichendem Abstand) Licht von allen Teilen des Resonanzfleckes in den Spektrographen eintritt, erscheint sofort auch die andere *D*-Linie im Spektrum. Ganz unbrauchbar wird aber die Anordnung in der ursprünglichen Form, wenn man sie zur Erregung von Volumenfluoreszenz verwendet, da ja auch die räumliche Trennung der *D*-Linien nur in der Bildebene selbst scharf ist, während in einigem Abstand vor und hinter derselben die zu den einzelnen Bildpunkten gehörenden Strahlen sich überschneiden. Hier kann nur Verwendung kleiner Öffnungswinkel zum Ziele führen; bei der Kontrolle ist darauf zu achten, daß das ganze zur Fluoreszenzerregung dienende Strahlenbündel in den Spektrographenspalt eintritt.

Wood gibt an, daß man zur Erreichung bedeutend größerer Lichtstärke die beiden Nicols vorteilhaft durch Wollastonprismen ersetzt, die zunächst vier Bilder liefern, von denen man zwei, deren Polarisation gleichgerichtet ist, durch Verwendung von Linsen geeigneter Brennweite zur Deckung

[1]) Vgl. insbesondere R. W. Wood u. F. L. Mohler, l. c.

bringt. Nun treten die beiden Strahlenbündel aus dem ersten Wollastonprisma unter verschiedenen Winkeln aus, sie werden also im allgemeinen nach Durchgang durch die Quarzplatte verschiedene Interferenzbilder liefern, etwa das eine das Zentralfeld, das andere eine der Hyperbelscharen in der Mitte des Gesichtsfeldes. Bringt man die beiden nachher zur Deckung, so werden sich die Zonen im Interferenzbild, in denen nur die eine oder die andere D-Linie zur Beleuchtung etwas beiträgt, in noch komplizierterer Weise durchsetzen als bei Verwendung Nicolscher Prismen. Der Gewinn an totaler Intensität dürfte daher für den eigentlichen Zweck der Anordnung illusorisch sein.

Es bleibt noch die Frage nach der Sichtbarkeit der Hyperbeln im Interferenzbilde (vgl. Fig. 5a bis 5c) zu besprechen. Ist die Differenz zwischen den Gangunterschieden für D_1 und D_2 genau $\lambda/2$ [bzw. π][1]), so daß also die Intensitätsmaxima für die eine Linie genau mit den Minimis für die andere Linie koinzidieren, so würde bei gleicher Helligkeit der beiden D-Linien im Primärlicht das Interferenzbild für das Auge überhaupt nicht wahrnehmbar sein. Ist dagegen — etwa bei Verwendung einer nicht zu natriumreichen Kochsalzflamme — D_2 doppelt so kräftig wie D_1, so werden die Teile des Interferenzbildes, die nur mit D_2 beleuchtet sind, hell, die nur mit D_1 beleuchteten relativ dunkel erscheinen. Die von uns benutzte Lichtquelle — eine Na-Glimmlichtlampe nach Pirani — liefert infolge der stärkeren Selbstumkehr in D_2 die beiden D-Linien mit praktisch gleicher Helligkeit — der Intensitätsunterschied dürfte 1 bis 2% nicht übersteigen. Auch kann man sich leicht davon überzeugen, daß keineswegs die eine D-Linie immer dann ausgelöscht wird, wenn man ein Maximum bzw. ein Minimum des Interferenzbildes auf den Spektrographenspalt abbildet. Objektiv wird das durch Fig. 6 gezeigt; um sie zu erhalten, wurde der vertikal stehende Spalt des Spektrographen so weit gemacht, daß in dem mittleren Teil des Spektrogramms sich beide D-Linien überlagerten, während die Ränder

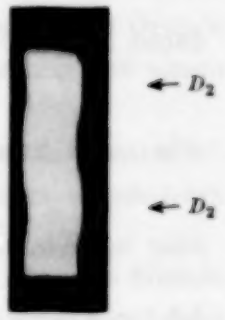


Fig. 6.

[1]) Auch wenn diese Bedingung für den senkrecht durch die Quarzplatte gehenden Strahl streng erfüllt ist, bleibt sie für schräg einfallende Strahlen nicht ganz erhalten, da ja mit wachsendem Winkel α auch die Weglänge im Kristall zunimmt. Doch kann die hieraus resultierende Abweichung zum mindesten für die dem Zentralfeld nächsten Hyperbeln (kleine α-Werte) praktisch vernachlässigt werden.

des Bildes nur von je einer der Linien herrühren; die Quarzplatte wurde so geneigt, daß der horizontal verlaufende Teil einiger Hyperbeln auf die Spaltebene abgebildet werden konnte. Demgemäß sind die D-Linien am Bildrand von dunklen Interferenzstreifen durchzogen, dergestalt, daß nahezu das Maximum der einen in der Höhe mit dem Minimum der anderen übereinstimmt. Die ziemlich flauen Maxima in der durch Überlagerung beider D-Linien entstehenden Bildmitte dagegen fallen weder mit den Maximis von D_2 noch mit denen von D_1 zusammen, sondern liegen ungefähr in der Mitte zwischen beiden. Die Ursache hierfür ist darin zu sehen, daß unsere Quarzplatte nicht genau die obige Bedingung erfüllt.

Eine einfache Rechnung zeigt, daß die Differenz zwischen den Gangunterschieden für D_1 und D_2 bei senkrechter Inzidenz sich ergibt zu $A \cdot \lambda$, wo

$$A = \delta n \cdot l \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_1 \cdot \lambda_2};$$

damit $A = 0{,}5$ bzw. $\psi\ (= 2\pi A) = \pi$ werde, muß

$$l = 3{,}18\ \text{cm}$$

sein. Für unseren Kristall dagegen erhält man, da $l = 3{,}23$ cm:

$$A = 0{,}5088 = 0{,}5 + x$$

oder im Winkelmaß:

$$\psi = 1{,}0176\,\pi = \pi + \xi.$$

Ist für irgendeine Kristalldicke bzw. für irgendeinen Einfallswinkel α der Phasenunterschied zwischen ordentlichem und außerordentlichem Strahl $(2\varkappa + 1)\pi + \varphi$ für die D_1-Linie, für die D_2-Linie aber $2\varkappa\pi + \varphi + \xi$ ($\varkappa$ eine ganze Zahl) und setzt man die als gleich angenommene Intensität jeder der D-Linien $= 1$, so ist die vom zweiten Nicol durchgelassene Intensität für D_1:

$$J_1 = \cos^2 \frac{\varphi}{2}$$

und analog für D_2:

$$J_2 = \sin^2 \frac{\varphi + \xi}{2}$$

oder die Gesamtintensität

$$J = J_1 + J_2 = \cos^2 \frac{\varphi}{2} + \sin^2 \frac{\varphi + \xi}{2}$$

$$= 1 + \sin \frac{\xi}{2} \sin\left(\frac{2\varphi + \xi}{2}\right).$$

Diese Funktion hat ihre Maxima an den Stellen

$$\frac{\varphi}{2} = \frac{\pi}{4} - \frac{\xi}{4} + n\pi$$

und ihre Minima an den Stellen

$$\frac{\varphi}{2} = \frac{3\pi}{4} - \frac{\xi}{4} + n\pi.$$

Dagegen erreicht D_1 seine Maxima bei $\frac{\varphi}{2} = n\pi$ und D_2 bei

$$\frac{\varphi}{2} = \frac{\pi}{2} - \frac{\xi}{2} + n\pi.$$

Die Extremwerte der Gesamtintensität müssen also in der Tat für kleine Werte von ξ gerade in der Mitte zwischen den Maximis der beiden D-Linien liegen. Die Größe der maximalen Abweichungen der Gesamtintensität vom Mittelwerte 1 beträgt $\pm \sin \xi/2$ oder für kleine ξ-Werte: $\pm \xi/2$. Die Differenz zwischen größter und kleinster Intensität wird $= \xi$. In unserem Fall ($\xi = 0{,}055$) müssen in dem inneren Teil des Interferenzbildes die extremsten Intensitätsunterschiede etwas über 5% betragen, nach außen zu werden sie aus dem in Anmerkung 1, S. 217 angegebenen Grunde langsam größer — die Zunahme von ξ beträgt beim Übergang von einem Maximum zum nächsten etwa 0,1 ξ.

Sind die Intensitäten von D_1 und D_2 verschieden, so hat man natürlich eine Überlagerung der daraus entstehenden mit der zuletzt abgeleiteten Intensitätsverteilung im Interferenzbild zu erwarten.

Ein Teil der zu dieser Arbeit verwandten Apparate sind aus Mitteln beschafft, die dem einen von uns von der Jagorstiftung in dankenswerter Weise bewilligt worden sind. Der Quarzblock ist Eigentum der Notgemeinschaft.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, Juli 1932.

Über die Bedeutung der ultraroten Eigenschwingungen der Stoffe für ihre dielektrischen Verluste.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 19. Juli 1932.)

Von **M. Czerny** und **W. Schottky** in Berlin.

Es wird darauf hingewiesen, daß bei einem festen Dielektrikum die gleiche Ursache, die die Dämpfung der ultraroten Eigenschwingungen bedingt, auch im Gebiete kurzer Hertzscher Wellen zu dielektrischen Verlusten Anlaß geben kann. Für den Steinsalzkristall liegt eine Dispersionsformel vor, die eine Berechnung der Dämpfung im Gebiete kurzer Hertzscher Wellen ermöglicht. Es wird eine Berechnung des Verlustwinkels aus den optischen Absorptionskonstanten angegeben. Am Beispiel des Steinsalzes wird gezeigt, daß in der Tat für kürzeste elektrische Wellen dielektrische Verluste von merklicher Größe aus dieser Ursache zu erwarten sind.

Bringt man ein festes Dielektrikum in ein elektrisches Wechselfeld, so tritt im allgemeinen mehr und minder starke Erwärmung des Dielektrikums ein. Ein Teil der Erwärmung erklärt sich zwanglos aus der auch bei Gleichspannung vorhandenen Leitfähigkeit des Materials; der andere Teil, der dem Verständnis mehr Schwierigkeiten macht, wird als dielektrischer Verlust bezeichnet. Er scheint um so stärker bemerkbar zu werden, zu je höheren Frequenzen man übergeht und wächst natürlich auch mit den benutzten Feldstärken. Beides hat zur Folge, daß dielektrische Verluste bei der Entwicklung der Sender nach immer kürzeren Wellen und größeren Leistungen hin mehr und mehr zu Störungen Anlaß geben.

Zur Erklärung der dielektrischen Verluste liegt eine große Zahl theoretischer und experimenteller Arbeiten vor, bezüglich deren wir auf die zusammenfassenden Darstellungen in den großen Handbüchern der Physik verweisen dürfen. Wir möchten im folgenden auf *eine quantitative Beziehung zwischen gewissen dielektrischen Verlusten eines Materials im elektrischen Ultrakurzwellengebiet und der Dämpfung seiner Eigenschwingungen im ultraroten Spektrum hinweisen*, die sich infolge neuerer Ergebnisse auf dem Gebiete der Ultrarotforschung darbietet und die gerade den mit der Frequenz ansteigenden Teil der Verluste erklären könnte.

Fast alle festen Dielektrika besitzen im ultraroten Spektrum eine oder mehrere Eigenschwingungen, die Veranlassung zu starker Absorption in großen Teilen dieses Spektralbereiches geben. Es besteht nun die Möglichkeit, daß diese Absorptionsgebiete sich bis in den Bereich der kurzen Hertzschen Wellen bemerkbar machen und dort eine Umwandlung von elektrischer Energie in Wärme bewirken, die wenigstens für einen Teil des

sogenannten „dielektrischen Verlustes" maßgebend ist. Nur für einen einzigen Stoff, nämlich das kristallisierte Steinsalz (NaCl), ist bisher genügende experimentelle und theoretische Vorarbeit geleistet worden, um bis zu einem gewissen Grade eine Extrapolation vom ultraroten Spektrum bis in das Gebiet der kurzen Hertzschen Wellen zu ermöglichen. Dieser Zusammenhang ist auf jeden Fall von theoretischem Interesse; ob und inwieweit er bei den technischen Problemen einen wesentlichen Punkt trifft, wird erst genauere experimentelle Nachprüfung, besonders hinsichtlich des Frequenzganges der Verluste, erweisen müssen.

Zunächst ist es erforderlich, die Beziehungen zwischen den Größen zusammenzustellen, die einerseits im Ultraroten, andererseits im Gebiete der Hertzschen Wellen zur Kennzeichnung des Verhaltens eines Stoffes benutzt werden. Im Ultraroten verwendet man die in der theoretischen Optik üblichen Größen n und k, Brechungsindex und Extinktionskoeffizient. Der Extinktionskoeffizient k ist definiert durch die Beziehung

$$J = J_0 e^{-4\pi k \frac{z}{\lambda}}. \tag{1}$$

Dabei bedeutet J die Intensität einer ebenen Welle, die eine Strecke z (in Zentimeter) in dem absorbierenden Medium zurückgelegt hat. e ist die Basis der natürlichen Logarithmen, λ die Wellenlänge der Strahlung im Vakuum (in Zentimeter).

Im Gebiete der Hertzschen Wellen verwendet man entweder den Brechungsindex n oder die Dielektrizitätskonstante ε. Für die festen Dielektrika gilt im Gebiet der Hertzschen Wellen, soweit bekannt, mit großer Annäherung die Maxwellsche Beziehung

$$n^2 = \varepsilon. \tag{2}$$

Zur Kennzeichnung der dielektrischen Verluste kann man die Wärmemenge q angeben, die pro Sekunde in einem Kubikzentimeter des Dielektrikums entwickelt wird, wenn es in ein homogenes Wechselfeld mit der Scheitelspannung von einer CGS-Einheit (gemessen in elektrostatischen Einheiten) pro Zentimeter gebracht wird. Wenn das Wechselfeld durch die Angabe $E = E_0 \sin \omega t$ bestimmt ist, so beträgt daher die pro Sekunde und Kubikzentimeter im Dielektrikum entwickelte Wärmemenge

$$Q = q \cdot E_0^2. \tag{3}$$

Eine andere Größe zur Kennzeichnung des dielektrischen Verlustes ist der Verlustwinkel δ. Bei einem Kondensator mit einem verlustfreien Dielektrikum beträgt der Phasenunterschied zwischen Strom und Spannung

genau 90°. Wenn in dem Dielektrikum Verluste auftreten, so weicht der Phasenunterschied um einen kleinen Betrag von 90° ab; diese Abweichung wird als Verlustwinkel δ bezeichnet. Auf das gleiche kommt es heraus, wenn man die Begriffe Blindstrom und Wirkstrom einführt. Dann ist

$$\operatorname{tg}\delta = \text{Wirkstrom/Blindstrom}. \tag{4}$$

Der Zusammenhang zwischen den so bestimmten Größen ergibt sich aus der Maxwellschen Theorie. Sie kennzeichnet einen Stoff durch die beiden Materialkonstanten ε und σ: Dielektrizitätskonstante und spezifische Leitfähigkeit. Wenn man die Erscheinungen bei schnellsten technischen Wechselfeldern oder gar die optischen Vorgänge mit der Theorie verfolgen will, muß man bei ε und σ eine Frequenzabhängigkeit zulassen. Gerade sie spielt für das Folgende die wesentliche Rolle. Anschaulich kann man das etwa so darstellen: Bei Gleichspannung wird der Strom durch die Bewegung der freien Leitungselektronen dargestellt, die bei ihrem Durchgang durch das Material infolge einer Art Reibungsvorgang die Joulesche Wärme erzeugen. Geht man zu Wechselfeldern steigender Frequenz über, so kommt als neuer Stromanteil hinzu die schwingende Bewegung der elastisch gebundenen Elektronen und Ionen in dem Körper. Auch dieser Vorgang ist mit einer Umwandlung von elektrischer Energie in Körperwärme verbunden. Der Stromanteil der Leitungselektronen ist in Phase mit dem Wechselfeld, der Stromanteil der schwingenden Ladungsträger dagegen ist gegen die Wechselspannung phasenverschoben, und zwar je nach der Frequenz in verschiedenem Maße. Ebenso ändert sich seine Intensität mit der Frequenz. Sie wird besonders groß, wenn man sich mit der Frequenz einer Eigenschwingung von solchen elastisch gebundenen Ladungsträgern nähert. Für die mathematische Behandlung zerlegt man nun den Stromanteil der schwingenden Ladungsträger in einen solchen Teil, der genau mit dem Wechselfeld in Phase ist, und einen zweiten Teil, der um 90° in der Phase gegen das Wechselfeld verschoben ist. Durch den ersten Teil ergibt sich ein frequenzabhängiger Zusatz zum gewöhnlichen Leitungsstrom (Frequenzabhängigkeit von σ), durch den zweiten Teil ein frequenzabhängiger Zusatz zu dem auch im Vakuum bestehenden sogenannten Verschiebungsstrom (Frequenzabhängigkeit von ε).

Die Stromdichte i (d. h. den Strom durch einen Querschnitt von 1 cm²) in einem Dielektrikum setzt man also in der Maxwellschen Theorie aus zwei Bestandteilen zusammen:

$$i = \sigma E + \frac{\varepsilon}{4\pi}\frac{\partial E}{\partial t}, \tag{5}$$

wobei der erste Teil als Leitungsstrom, der zweite als Verschiebungsstrom bezeichnet wird. Stromdichte i, Feldstärke E und spezifische elektrische Leitfähigkeit σ mögen zunächst im elektrostatischen Maßsystem gerechnet werden. Wenn man eine rein sinusförmige Wechselspannung $E = E_0 \sin \omega t$ annimmt, so wird also:

$$i = \sigma E_0 \sin \omega t + \frac{\varepsilon \omega}{4\pi} E_0 \cos \omega t.$$

Das erste Glied gibt den Wirkstrom, das zweite den Blindstrom. Der Verlustwinkel ist daher nach der Formel (4):

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\sigma 4\pi}{\varepsilon \omega} = \frac{2\sigma}{\varepsilon \nu} \qquad \omega \equiv 2\pi\nu. \tag{6}$$

Die Wärmemenge, die pro Sekunde und Kubikzentimeter im Dielektrikum unter diesen Verhältnissen entsteht, ist

$$Q = \int_{t=0}^{t=1} E i \, dt.$$

Die Ausführung der Integration ergibt

$$Q = \tfrac{1}{2} \sigma E_0^2. \tag{7}$$

Alle Größen in CGS-Einheiten gemessen. Für die früher definierte Größe q gilt also die Beziehung

$$q = \tfrac{1}{2} \sigma. \tag{8}$$

In der theoretischen Optik wird gezeigt, daß in einem isotropen, absorbierenden Medium ebene Wellen als Lösungen der Maxwellschen Gleichungen auftreten können, deren Intensität beim Fortschreiten abnimmt. Der analytische Ausdruck einer solchen Welle in komplexer Form geschrieben lautet:

$$E = A e^{-2\pi k \frac{z}{\lambda}} e^{i\left(\omega t - 2\pi n \frac{z}{\lambda}\right)}. \tag{9}$$

n und k sind hierbei Brechungsindex und Extinktionskoeffizient in dem oben definierten Sinne, λ ist die Wellenlänge im Vakuum. Dieser Ausdruck genügt den Maxwellschen Gleichungen für ein Medium, das durch die Dielektrizitätskonstante ε und die spezifische Leitfähigkeit σ bestimmt ist, wenn n und k den folgenden Beziehungen genügen:

$$nk = \frac{2\pi\sigma}{\omega}, \tag{10}$$

$$n^2 - k^2 = \varepsilon. \tag{11}$$

Im Gebiet der kurzen Hertzschen Wellen ist bei allen Dielektrika k sehr klein gegen n und daher, wie schon oben angegeben, $n^2 = \varepsilon$. Nimmt man die Gleichungen (6), (8), (10) und (11) zusammen, so folgt

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{2nk}{\varepsilon} = \frac{2k}{n} = \frac{2k}{\sqrt{\varepsilon}}, \tag{12}$$

$$q = \frac{\omega}{4\pi} nk = \frac{1}{2} nk\nu. \tag{13}$$

Das ist also der gesuchte Zusammenhang zwischen n und k, die das optische Verhalten kennzeichnen, und q und δ, die die dielektrischen Verluste bestimmen. Liegt nun für ein Material eine Dispersionsformel vor, die die Abhängigkeit des n und k von der Frequenz ν gibt, so ist dadurch die Möglichkeit geboten, die entsprechenden dielektrischen Verluste ebenfalls quantitativ in ihrer Frequenzabhängigkeit anzugeben. Wie eingangs erwähnt, sind ausführliche Untersuchungen experimenteller und theoretischer Natur über das Verhalten eines festen Dielektrikums im Ultraroten beim Steinsalz durchgeführt worden. In einer früheren Arbeit des einen von uns[1]) ist versucht worden, die ganzen Messungsergebnisse beim Steinsalz durch eine Dispersionsformel zusammenzufassen. Bezüglich aller Einzelheiten muß auf diese Arbeit verwiesen werden. Die Dispersionsformel hat die Form

$$n^2 - k^2 = q' + \frac{C_4(\nu_4^2 - \nu^2)}{(\nu_4^2 - \nu^2)^2 + b_4^2\nu^2} + \frac{C_5(\nu_5^2 - \nu^2)}{(\nu_5^2 - \nu^2)^2 + b_5^2\nu^2}, \tag{14}$$

$$2nk = \frac{C_4 b_4 \nu}{(\nu_4^2 - \nu^2)^2 + b_4^2\nu^2} + \frac{C_5 b_5 \nu}{(\nu_5^2 - \nu^2) + b_5^2\nu^2}. \tag{15}$$

Sie stellt die Größen n und k als Funktion der Frequenz ν (Anzahl der Schwingungen pro Sekunde) dar. Für die Konstanten wurden folgende Werte angegeben:

$$\begin{aligned}
q' &= 2{,}3276,\\
\nu_4 &= 4{,}918 \cdot 10^{13}, \quad \lambda_4 = 61{,}0\,\mu,\\
C_4 &= 3{,}20\,\nu_4^2 = 7{,}740 \cdot 10^{25},\\
b_4 &= \sqrt{0{,}0014}\,\nu_4 = 1{,}840 \cdot 10^{11},\\
\nu_5 &= 7{,}407 \cdot 10^{12}, \quad \lambda_5 = 40{,}5\,\mu,\\
C_5 &= 0{,}090\,\nu_5^2 = 0{,}4938 \cdot 10^{25},\\
b_5 &= \sqrt{0{,}02}\,\nu_5 = 10{,}48 \cdot 10^{11}.
\end{aligned}$$

[1]) M. Czerny, ZS. f. Phys. **65**, 600, 1930.

Ein großer Teil der Messungen läßt sich auch darstellen, wenn man alle Konstanten mit dem Index 5 Null setzt und dafür den Konstanten mit dem Index 4 die folgenden etwas abweichenden Werte zuerteilt:

$$q' = 2{,}3276,$$
$$\nu_4 = 4{,}819 \cdot 10^{12}, \quad \lambda_4 = 62{,}26\,\mu,$$
$$C_4 = 3{,}6048\,\nu_4^2 = 8{,}370 \cdot 10^{25},$$
$$b_4 = \sqrt{0{,}002}\,\nu_4 = 2{,}155 \cdot 10^{11}.$$

In Fig. 1 (entnommen der früher zitierten Arbeit Fig. 17) ist ein Vergleich zwischen den gemessenen Werten von k (als Kreuze eingetragen) mit den berechneten Kurven gegeben. Die untere Kurve bezieht sich auf die erste Wertegruppe, die obere auf die zweite. Die Übereinstimmung zwischen den theoretischen Formeln und den Messungen läßt zu wünschen übrig, doch wird der allgemeine Verlauf der Messungen richtig wiedergegeben[1]). Es sei hier besonders auf den Meßpunkt bei 1300 μ = 1,3 mm hingewiesen, der also schon im Gebiet der kürzesten Hertzschen Wellen liegt [nach einer Messung von Nichols und Tear[2])]. Diese Dispersionsformeln geben jetzt die Möglichkeit, die Absorptionskoeffizienten auch für kurze Hertzsche Wellen zu berechnen und auf diese Weise quantitative Voraussagen über die dadurch bedingten dielektrischen Verluste zu machen. Die Formeln vereinfachen sich sehr für diese relativ kleinen Frequenzen. Man kann für die Nenner der Dispersionsformeln den konstanten Wert ν_4^4 und ν_5^4 setzen, da ν im

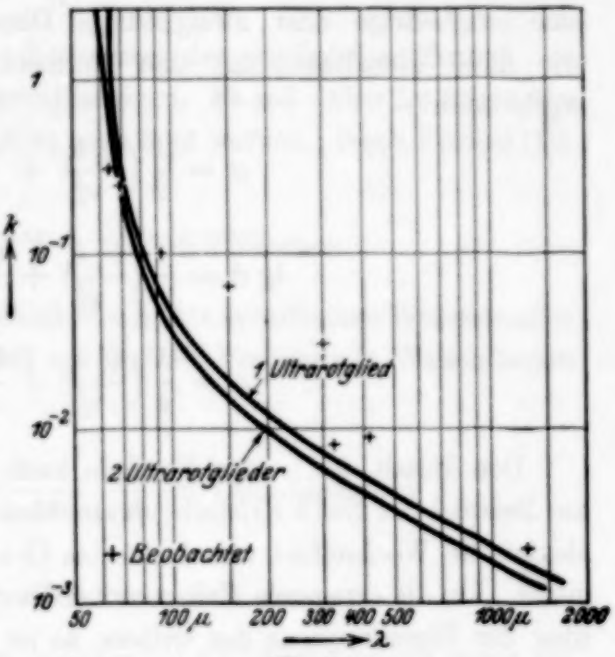


Fig. 1.

[1]) Natürlich könnte man in der Dispersionsformel die Konstanten so wählen, daß die hier dargestellten Messungen besser wiedergegeben werden. In Wirklichkeit sind die Konstanten so gewählt, daß gleichzeitig auch der Verlauf von n durch das ganze Ultrarot und der Verlauf von k im kurzwelligeren Ultrarot möglichst gut dargestellt wird.

[2]) E. F. Nichols u. J. D. Tear, Astrophys. Journ. **61**, 36, 1925.

Bereich der Hertzschen Wellen klein gegen ν_4 und ν_5 ist und auch $b_4^2\nu^2$ und $b_5^2\nu^2$ neben ν_4^4 und ν_5^4 vernachlässigt werden können. Mit diesen Vereinfachungen nehmen die Formeln (14) und (15) die Gestalt an:

$$n^2 - k^2 = q' + \frac{C_4}{\nu_4^2} + \frac{C_5}{\nu_5^2}, \tag{16}$$

$$2nk = \left(\frac{C_4 b_4}{\nu_4^4} + \frac{C_5 b_5}{\nu_5^4}\right)\nu. \tag{17}$$

Die erste Formel besagt, daß n einen praktisch konstanten frequenzunabhängigen Wert hat, da k immer sehr klein gegen n ist. Die zweite Formel ergibt dann Proportionalität zwischen k und ν. Man sieht auch, daß es hier für den Verlauf gleichgültig ist, ob man eine eingliedrige oder zweigliedrige Dispersionsformel wählt. Bringen wir diese Resultate mit den Formeln (10) bis (13) zusammen, so ergibt sich:

$$\sigma = \frac{1}{2}\left(\frac{C_4 b_4}{\nu_4^4} + \frac{C_5 b_5}{\nu_5^4}\right)\nu^2, \tag{18}$$

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{1}{\varepsilon}\left(\frac{C_4 b_4}{\nu_4^4} + \frac{C_5 b_5}{\nu_5^4}\right)\nu, \tag{19}$$

$$q = \frac{1}{4}\left(\frac{C_4 b_4}{\nu_4^4} + \frac{C_5 b_5}{\nu_5^4}\right)\nu^2. \tag{20}$$

Den Inhalt der letzten Formeln kann man sich etwa folgendermaßen am Beispiel des NaCl-Kristalls veranschaulichen. Das von außen angelegte elektrische Wechselfeld verschiebt das Cl-Ionengitter gegen das Na-Ionengitter. Da die erregende Frequenz bei Hertzschen Wellen klein ist gegenüber der Eigenfrequenz des Gitters, so ist die erzwungene Amplitude unabhängig von der Frequenz. Daraus folgt, daß die Polarisation des Mediums unabhängig von der Frequenz ist, also n und ε konstant. Andererseits wird aber in der Dispersionstheorie der Ansatz gemacht, daß bei der Verschiebung der beiden Gitter gegeneinander gewisse Reibungswiderstände auftreten sollen, die der ersten Potenz der relativen Geschwindigkeit proportional sind. Infolgedessen ist die Reibungsarbeit bei konstanter Amplitude proportional der Frequenz ν bei einer vollen Periode. Da ν Perioden pro Sekunde ausgeführt werden, ist die entwickelte Wärmemenge q proportional ν^2. Genauere Angaben über den Mechanismus, durch den bei der Schwingung die Wärme entsteht, macht die Dispersionstheorie nicht.

Setzt man in die Formeln (16) und (17) die oben für Steinsalz angegebenen Zahlenwerte ein, so wird

$$\frac{C_4 b_4}{\nu_4^4} + \frac{C_5 b_5}{\nu_5^4} = 2{,}606 \cdot 10^{-14}$$

bei der zweigliedrigen Formel,

$$\frac{C_4 b_4}{\nu_4^4} = 3{,}345 \cdot 10^{-14}$$

bei der eingliedrigen Formel, und entsprechend

$$n_{4,5}^2 = \varepsilon_{4,5} = 5{,}618,$$
$$n_4^2 = \varepsilon_4 = 5{,}982.$$

Wie die Fig. 1 zeigt, paßt sich der Kurvenzug der eingliedrigen Formel den Messungen näher an als der der zweigliedrigen. Es soll daher im folgenden mit dem größeren, eingliedrigen Wert gerechnet werden. Nach Formel (18) ergibt sich dann

$$\sigma = \tfrac{1}{2} \cdot 3{,}345 \cdot 10^{-14}\, \nu^2 \text{ in CGS-Einheiten.}$$

Rechnet man die spezifische Leitfähigkeit σ in den spezifischen Widerstand w (bezogen auf den Zentimeterwürfel) um und die Frequenz in Wellenlängen (Zentimeter), so ergibt sich:

$$w = \frac{1}{\sigma} = \frac{2}{3{,}345 \cdot 10^{-14}} \frac{\lambda^2}{c^2} \text{ in CGS-Einheiten}$$

oder

$$w = 0{,}60 \cdot 10^5\, \lambda^2 \text{ in Ohm cm, } \lambda \text{ in cm.}$$

Der spezifische Widerstand des Steinsalzes bei Gleichspannung beträgt bei Zimmertemperatur etwa $w = 10^{17}$ Ohm cm (Messung von Curie nach Landolt-Börnsteins Tabellen). Der Wechselstromwiderstand im Gebiete Hertzscher Wellen ist also wesentlich kleiner, für eine $^1/_2$ m-Welle z. B. um etwa 9 Zehnerpotenzen. Es ist das ein Wert, wie er etwa bei Schiefer, bekanntlich einem der schlechtesten Isolatoren, angegeben wird.

Ferner ergibt sich

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{3{,}345 \cdot 10^{-14}}{\varepsilon_4} \nu$$

oder

$$\operatorname{tg} \delta = 1{,}7 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{1}{\lambda} \quad \lambda \text{ in cm.}$$

Die Wärmemenge, die pro Sekunde und Kubikzentimeter entwickelt wird, berechnet sich in Erg:

$$Q = qE_0^2.$$

$$Q = \frac{1}{4} \cdot 3{,}345 \cdot 10^{-14}\, \nu^2 E_0^2.$$

Hierbei ist E_0 der Scheitelwert der Feldstärke in elektrostatischen CGS-Einheiten. Rechnet man statt dessen die Feldstärke in effektive Volt/cm um, die Frequenz ν in Wellenlängen λ (in Zentimeter) und die Wärmemenge in Kalorien, so ergibt sich

$$Q = 0{,}4 \cdot 10^{-5} \frac{V^2}{\lambda^2} \text{ cal/sec cm}^3.$$

Ein einfaches Zahlenbeispiel, das sich allerdings zurzeit wohl nicht technisch realisieren läßt, möge die Größe des Effektes zeigen:

Legt man eine Steinsalzplatte von 1 cm Dicke zwischen Kondensatorplatten, verwendet 1000 Volt Wechselspannung und eine Welle von 10 cm, so werden 0,04 cal pro Kubikzentimeter und Sekunde entwickelt. Die spezifische Wärme des Steinsalzes bezogen auf das Kubikzentimeter ist 0,45. Also beträgt der Temperaturanstieg 0,1° pro Sekunde.

Die Sicherheit aller dieser Zahlen ist natürlich noch sehr gering. Es genügt ein Blick auf Fig. 1, um den Unterschied zwischen den berechneten Kurvenzügen und den gemessenen Punkten zu erkennen. Dabei ist wesentlich, daß alle gemessenen k-Werte höher liegen als die berechneten Kurvenzüge. Man wird daher auch größere dielektrische Verluste zu erwarten haben, als sie die obigen Formeln ergeben. Für die experimentelle Prüfung der Zusammenhänge wird es nötig sein, gleichzeitig im Ultraroten eine bessere Übereinstimmung zwischen den Messungen und der Dispersionsformel zu erzielen, andererseits die dielektrischen Verluste bei kurzen Hertzschen Wellen direkt zu messen.

Natürlich ergibt sich auch der Temperaturkoeffizient der dielektrischen Verluste aus dem Temperaturkoeffizienten der optischen Konstanten. Auf dem Gebiet des langwelligen Ultrarots liegt hierüber unseres Wissens nach nur eine Arbeit von H. Rubens und G. Hertz[1]) vor; sie untersuchten, wie sich die Absorption einer Strahlung von 300 μ in einer Steinsalzplatte von 0,6 mm Dicke ändert, wenn man die Platte auf verschiedene Temperaturen bringt. Ihre Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Wenn man die wahrscheinlich zutreffende Annahme macht, daß der gleiche Temperaturkoeffizient auch für die k-Werte bei längeren Wellen

[1]) H. Rubens und G. Hertz, Berl. Ber. 1912, S. 256.

gilt, während n als nahezu temperaturunabhängig vorausgesetzt werden kann, so folgt, daß der gleiche Temperaturkoeffizient für die Größen q und δ gilt, die nach (12) und (13) ja der Größe k proportional sind. Es zeigt sich also, daß Abkühlung auf tiefe Temperaturen ein wirksames Mittel ist, um die dielektrischen Verluste der hier beschriebenen Art zu verkleinern[1]), und daß andererseits durch eine anfangs schwache Erwärmung des Dielektrikums eine Selbststeigerung des Effektes auftreten kann, die ihn in gefährliche Bereiche bringt.

t	k
— 186° C	$5{,}35 \cdot 10^{-3}$
0	26,4
+ 100	39,0
+ 200	47,7
+ 300	59,8

[1]) H. Klumb schreibt in der Phys. ZS. **33**, 446, 1932, daß Hertzsche Oszillatoren für Wellen von der Größenordnung 10 cm wesentlich stärker emittierten, wenn sie in flüssige Luft getaucht wurden. Vielleicht gibt obiges zum Teil die Erklärung für dieses Verhalten.

(Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium des Siemenskonzerns.)

Über magnetoelastische Erscheinungen an schwingenden Drähten und Stäben im Magnetfeld.

Von **O. v. Auwers** in Berlin-Siemensstadt.

Mit 30 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juli 1932.)

Die Frage nach der physikalischen Ursache der von A. v. Hippel und O. Stierstadt beobachteten EMK an den Enden schwingender Saiten wird in dem Sinne beantwortet, daß diese EMK im feldfreien Raume nur an remanent-ferromagnetischen Materialien auftritt und durch elastomagnetisch erzeugte Wechselfelder, die auf die zur Beobachtung notwendige Leiterschleife induzieren, bedingt ist.

Einleitung.

Wenn man eine schwingende Saite unmittelbar oder über einen Transformator an einen Verstärker anschließt, hört man im Lautsprecher den Ton der schwingenden Saite (Fig. 1). Auf diese Erscheinung haben zuerst A. v. Hippel und O. Stierstadt[1]) aufmerksam gemacht; dabei sahen diese Autoren ursprünglich in der so nachweisbaren elektrischen Potentialdifferenz an den Enden der Saite den Beweis einer Elektronenzentrifugierung durch Schallwellen. Spätere Untersuchungen[2]) ergaben, daß man zwischen zwei verschiedenen Ursachen für das Zustandekommen der Potentialdifferenz zu unterscheiden hat: 1. dem trivialen elektromagnetischen Induktionseffekt einer in einem Magnetfeld schwingenden Berandung einer Windungsfläche (Randeffekt), und 2. einer zwar durch den Versuch sichergestellten, aber physikalisch noch nicht geklärten Wirkung der Schwingung (Saiteneffekt), die ihrem Wesen nach ebensowohl der vermutete Zentrifugierungseffekt wie auch ein magnetoelastischer Vorgang sein konnte, der auf dem Umwege über die elektromagnetische Induktionswirkung auf die Schleife (Fig. 1) zu einer EMK an den Enden der Schleife führte. Zweck der vorliegenden Arbeit war, die Frage nach der physikalischen Ursache der EMK bei Ausschluß der banalen Induktionswirkung aus dem Erdfeld zu klären. Die Versuche sprechen für einen Induktionseffekt, der auf dem

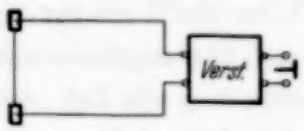


Fig. 1.
Grundsätzliche Schaltung.

[1]) A. v. Hippel u. O. Stierstadt, ZS. f. Phys. **69**, 52, 1931.

[2]) A. v. Hippel u. O. Stierstadt, mit einem Nachtrag von O. v. Auwers, ebenda **72**, 266, 1931.

Umwege über magnetoelastische Änderungen der Magnetisierungsintensität J auftritt und experimentell grundsätzlich nicht ausgeschlossen werden kann, so daß eine weitergehende Aussage über das Wesen dieser EMK zunächst nicht möglich scheint.

Der nächstliegende Gedanke zur Erklärung der EMK bei Vermeidung des Randeffektes ist wohl der des umgekehrten Wiedemanneffektes: der Wiedemanneffekt besteht bekanntlich in einer Verdrillung eines gleichzeitig longitudinal und zirkular[1]) magnetisierten Ferromagnetikums, seine Umkehr in dem Auftreten eines Stroms (= zirkulare Magnetisierung) bei longitudinaler Magnetisierung eines verdrillten Stabes. Dieselbe Erscheinung eines Stromes oder, wenn dieser nicht fließen kann, einer EMK muß auch auftreten, wenn die longitudinale Magnetisierung aus irgendeinem Grunde nicht streng parallel zur Längsachse liegt, d. h. wenn der Magnetisierungsvektor eine zirkulare oder radiale Komponente aufweist. Ändert sich unter dem Einfluß einer elastischen Beanspruchung die schraubenförmige Lage dieses Vektors, so kann dies zu einer Änderung der zirkularen Komponente und mithin zu einer longitudinalen EMK führen. Diese Deutung auszuschließen, ist nur mit großen experimentellen Mitteln möglich und deshalb nicht durchgeführt.

Experimentelles.

Für den Gedanken einer magnetoelastischen Auffassung der Erscheinung ist entscheidend, ob die Frequenzen der EMK mit der Frequenz der Saite oder ihrer Oktave übereinstimmt. Denn während jeder Randeffekt mit der Frequenz der Saite übereinstimmen muß, muß ein elastisch bedingtes Phänomen wegen der Symmetrie zur Mittellage die Oktave ergeben. Deshalb wurde zunächst versucht, das Auftreten der Oktave nachzuweisen. Zu diesem Zwecke wurde eine Feldspule und die Saite sorgfältig in die Richtung der Inklination des Erdfeldes gebracht, so daß sich die beiden ruhenden Enden der Saite zur Unterdrückung des Randeffektes auf derselben Erdfeldkraftlinie befanden.

Fig. 2 gibt ein Oszillogramm[2]) einer Aufnahme an einer Nickelsaite, Fig. 3 eine Kontrollaufnahme mit Messing wieder. Im ersten Fall ist neben

[1]) Die einfachste Form der zirkularen Magnetisierung wird durch Stromdurchgang parallel zur Achse hervorgerufen.

[2]) Durch subjektive Beobachtung mit dem Ohr und durch Schwebungsauszählungen läßt sich die Oktave an gezupften Saiten schwer feststellen. Dies dürfte der Grund sein, weshalb A. v. Hippel und O. Stierstadt (l. c.) eine magnetoelastische Deutung auf Grund eines negativen Oktavenbefundes abgelehnt haben.

der Grundfrequenz der Saite deutlich die Oktave, im zweiten Fall sind nur ungeradzahlige Harmonische zu erkennen, wie sie leicht durch kleine Unsymmetrien des Anzupfens entstehen.

Das reproduzierbare Ergebnis, daß unmagnetisierbare Saiten wie Messing keine, magnetisierbare wie Nickel dagegen die Oktave ergeben, spräche für die oben angedeutete magnetoelastische Auffassung der Erscheinung, wenn die Phasenbeziehung zwischen Grundton und Oktave nicht derart[1]) wäre, daß sie dieser einfachen Annahme zu widersprechen scheint. Bei einem Induktionsvorgang muß man nämlich die Maxima der induzierten EMK an den Stellen (×) größter *Änderung* der Spannung bei einem Viertel der Grundschwingung erwarten (Fig. 4), während Fig. 2 erkennen läßt, daß der Saiteneffekt gegen den Randeffekt um ein Viertel der Wellenlänge verzögert auftritt, also dem magnetischen Moment direkt proportional ist (Fig. 5).

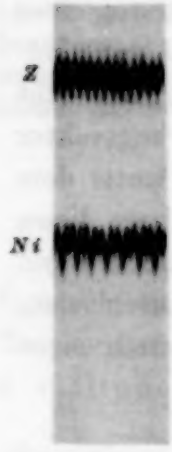


Fig. 2.
Nickeldraht: 24,4 cm lang, 0,492 mm Durchmesser; mit ~00 g belastet. Frequenz 276,5 und 553 Hz, Zeitmarke (Z) = 500 Hz.

Fig. 3.
Messingsaite: 298,5 Hz (Zeitmarke 50 Hz).

Die Beweiskraft des *positiven* Oktavenbefundes *für* eine magneto-elastisch-induktive Erklärung der Erscheinung wird damit praktisch aufgehoben und es war nötig, eine andere Versuchsanordnung zu ersinnen. Ein gangbarer Weg wurde in der völligen Ausschaltung des Randeffektes durch Übergang zu longitudinal schwingenden Stäben und in der Untersuchung der Phasenbeziehung der EMK zu der Phase der mechanischen Schwingung des Stabes über die ganze Stablänge gefunden.

Aus diesem Grunde wurden zunächst durch Schlag longitudinal erregte Stäbe von 1 m Länge und 10 mm Durchmesser aus Nickel, Eisen, Messing und Kupfer untersucht. Vorversuche zeigten, daß Amplitude und Phase der in konzentrischen Spulen induzierten Spannungen mit dem Ort der Spulen stark veränderlich waren, je nachdem, wie weit diese von der Stabmitte zu den Stabenden verschoben wurden.

Da die Auswertung vor allem der Amplitude — selbst mit normalisierten Schlägen — wenig befriedigende Ergebnisse versprach, wurde für

[1]) Vgl. Auwers, l. c.

die weitere Untersuchung eine stationäre Erregungsart gewählt. Für diese wird häufig die Magnetostriktion verwandt. Abgesehen davon, daß diese Methode nur bei ferromagnetischen Stoffen möglich ist — Kontrollversuche an nichtferromagnetischen Stoffen unter gleichen Arbeitsbedingungen also

Fig. 4.
Zerlegung der EMK in die zu erwartenden Einzelspannungen: die Superposition gibt einen Fig. 30, Kurve a, entsprechenden Verlauf.

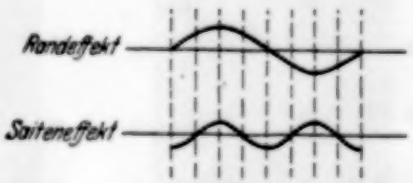


Fig. 5.
Zerlegung der EMK nach der Beobachtung (Fig. 2). Die Superposition gibt Kurven wie Fig. 2, 28a, 29b, 30b.

ausscheiden —, bietet die Verwendung von Wechselfeldern zur Erregung der Schwingungen im Hinblick auf das Ziel der Arbeit schwerste Bedenken.

Rein mechanische Erregungen durch Sirenen und dergleichen erfüllten ihren Zweck zwar, stellten aber ohne Rückkopplung sehr hohe Anforderungen an die Frequenzkonstanz der erregenden Kraft. Deshalb wurde eine elektromagnetische[1]) Rückkopplungsmethode[2]) verwandt.

Ergebnisse.

A. Nichtferromagnetische Materialien. Als Beispiel nichtferromagnetischer Materialien war in der endgültigen Versuchsanordnung Messing gewählt (Fig. 6). Es waren folgende sechs Schleifen eines Oszillographen angeschlossen:

1. Zeitmarke (500 Hertz) (in Fig. 6 nicht in Betrieb).
2. EMK des Stabes, unmittelbar gemäß Fig. 1 am Verstärker (7 Rohre, $5 \cdot 10^5$fache Verstärkung) „E".
3. Eine Induktionsspule „B", die den Stab mit 3000 Windungen in 2 cm Länge unmittelbar (ohne Reibung) umschließt.

[1]) Elektromagnetische Störungen durch Streufelder der Topfmagnete an den durch Glasstäbe verlängerten Enden der schwingenden Stäbe ließen sich durch entsprechende Abschirmung selbst bei Verwendung von Suchspulen mit $5{,}2 \cdot 10^3$ cm² Windungsfläche und etwa $5 \cdot 10^5$facher Verstärkung bis unter die Grenze der Beobachtbarkeit herabdrücken.

[2]) H. Sell, Dissertation Berlin 1922. Einen Hinweis auf diese brauchbare Methode verdanke ich Herrn Dr. H. Sell. Einzelheiten siehe auch bei C. H. Becker, Ann. d. Phys. **10**, 533, 1931.

4. Der Sender „S", der die Schwingungsform des Stabes über einen Transformator aufschreibt; mit Nullinie.
5. Ein Schüttelmikrophon „M", das die Bewegung des Stabes unmittelbar mechanisch aufschreibt.

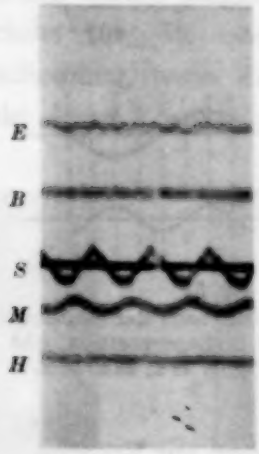


Fig. 6.
Messingstab, 1 m lang, 10 mm Durchmesser; Longitudinalfeld 495 Oe.

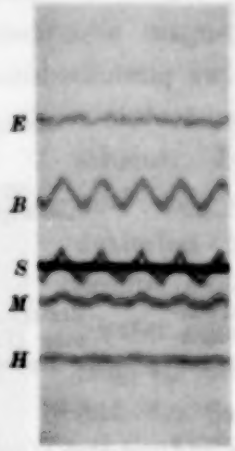


Fig. 7.
Weicher Eisenstab, 1 m lang, 10 mm Durchmesser; Feldstärke 0 Oe, pos. Remanenz.

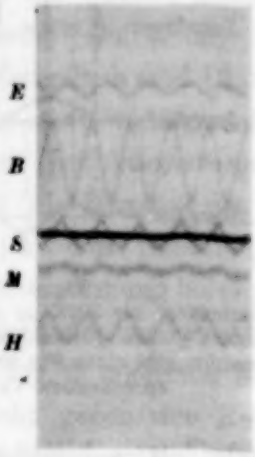


Fig. 8.
Weicher Eisenstab, 1 m lang, 10 mm Durchmesser; Feldstärke — 18 Oe.

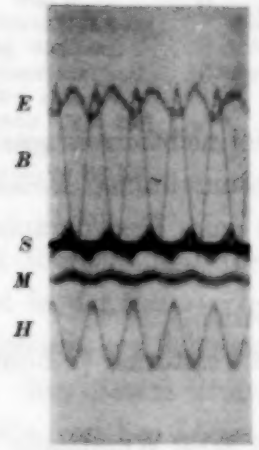


Fig. 9.
Weicher Eisenstab, 1 m lang, 10 mm Durchmesser; Feldstärke — 32 Oe.

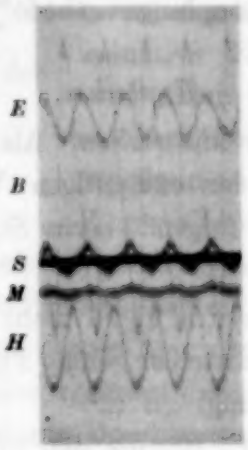


Fig. 10.
Weicher Eisenstab, 1 m lang, 10 mm Durchmesser; Feldstärke — 100 Oe.

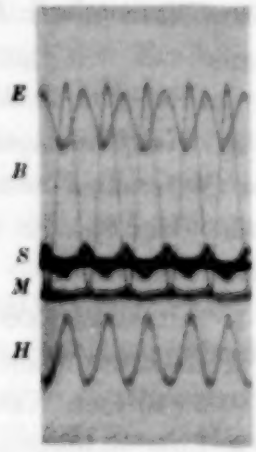


Fig. 11.
Weicher Eisenstab, 1 m lang, 10 mm Durchmesser; Feldstärke — 500 Oe.

6. Eine Tangentialspule von 3000 Windungen auf 2 cm Länge, die die Feldänderung „H" außerhalb des Stabes mißt.

Ein Vergleich mit den folgenden Fig. 7 bis 26 läßt erkennen, daß der Messingstab trotz seiner Schwingung (S und M) keinerlei Effekt in E, B

und H zeigt. Die Unruhe in E rührt von dem großen Verstärkungsgrad her und hat nichts mit der Frequenz des Stabes (etwa 2000 Hertz) zu tun. Dieser negative Befund ist unabhängig vom Ort der Spulen B und H und des Abgriffs E.

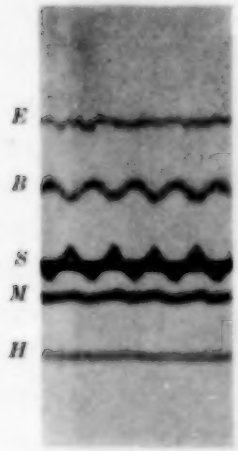


Fig. 12.
Weicher Eisenstab,
1 m lang, 10 mm Durchmesser;
Feldstärke — Remanenz.

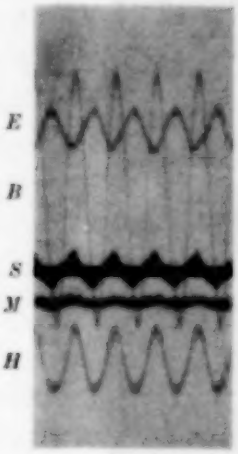


Fig. 13.
Weicher Eisenstab,
1 m lang, 10 mm Durchmesser;
Feldstärke + 90 Oe.

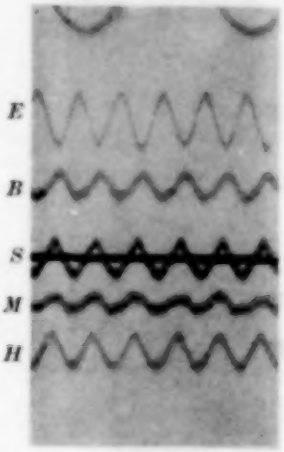


Fig. 14.
Nickelstab,
1 m lang, 10 mm Durchmesser;
Feldstärke — 4 Oe.

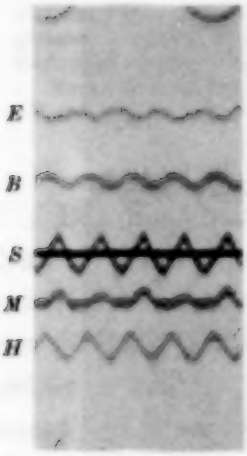


Fig. 15.
Nickelstab,
1 m lang, 10 mm Durchmesser;
Feldstärke — 42 Oe.

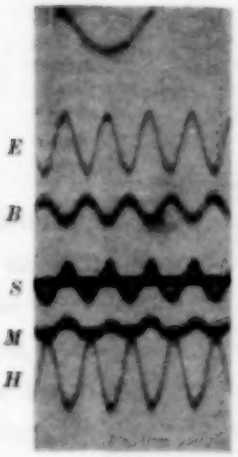


Fig. 16.
Nickelstab,
1 m lang, 10 mm Durchmesser;
Feldstärke — 510 Oe.

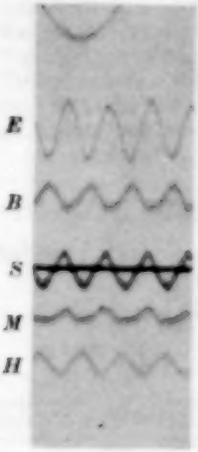


Fig. 17.
Nickelstab,
1 m lang, 10 mm Durchmesser;
Feldstärke + 4 Oe.

B. Ferromagnetische Materialien. Demgegenüber ist der Befund an ferromagnetischen Stäben ganz anders. Die Fig. 7 bis 13 geben eine Auswahl einer Aufnahme an Eisen (weich, Koerzitivkraft etwa 3 Oe) unter völlig gleichen Versuchsbedingungen, die Fig. 14 bis 18 ebenso an Nickel (hart,

Koerzitivkraft > 30 Oe). Man erkennt dreierlei: 1. Mit wachsender äußerer Feldstärke, d. h. mit wachsender Magnetisierung des Stabes (Fig. 7 bis 11 und 15, 16) wächst der *E*-Effekt, d. h. die EMK an den Enden des Stabes an, zuerst stark, später weniger.

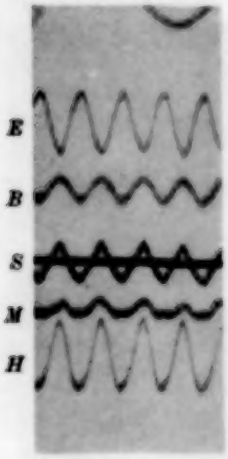


Fig. 18.
Nickelstab, 1 m lang, 10 mm Durchmesser; Feldstärke + 510 Oe.

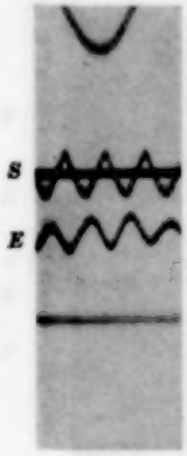


Fig. 19.
Nickelstab, 1 m lang, 10 mm Durchmesser; Schienen 1 und 2 (vgl. Fig. 27).

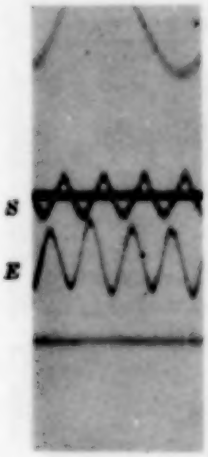


Fig. 20.
Nickelstab, 1 m lang, 10 mm Durchmesser; dasselbe wie Fig. 19, jedoch mit Schienen 3 und 4 (vgl. Fig. 27); gleiche Kontakte, gleiche Polung.

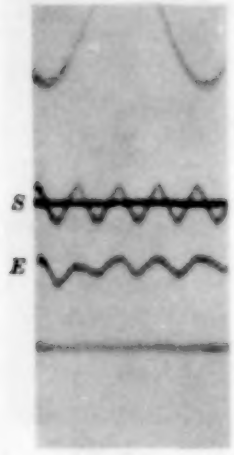


Fig. 21.
Nickelstab, 1 m lang, 10 mm Durchmesser; Schienen 1 und 2. Gleiche Kontakte wie bei Fig. 19, jedoch Pole am Verstärker vertauscht.

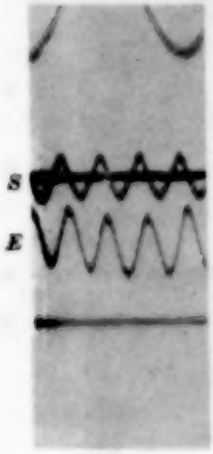


Fig. 22.
Nickelstab, 1 m lang, 10 mm Durchmesser; Schienen 3 und 4. Gleiche Kontakte wie bei Fig. 20, jedoch Pole am Verstärker vertauscht.

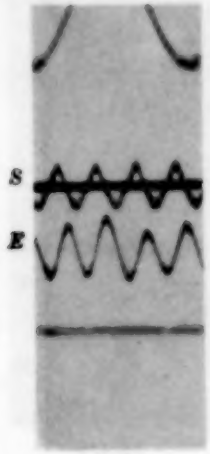


Fig. 23.
Nickelstab, 1 m lang, 10 mm Durchmesser: Schiene 1 am Gitter; Kontakt 25 cm von der Mitte des Stabes entfernt. Schiene 3 an Erde. Kontakt 15 cm von der Mitte des Stabs entfernt.

2. In der Nähe der Koerzitivkraft (Fig. 7, 12 und 15) verschwindet „*E*“.

3. „*E*“ kommutiert deutlich gleichzeitig mit „*B*“ und „*H*“ (Fig. 10 gegen 13, 14 gegen 17, 16 gegen 18 usw.).

Diskussion.

Sämtliche Befunde vertragen sich mit der Vorstellung einer Elektronenzentrifugierung nicht, da in diesem Fall der E-Effekt auch bei Messing vorhanden sein und außerdem eine feste Phasenbeziehung gegen „S" und „M", nicht gegen „B" und „H" zeigen müßte.

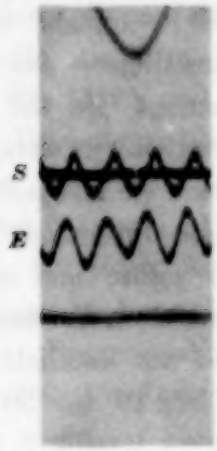


Fig. 24.
Nickelstab, 1 m lang, 10 mm Durchmesser; Schiene 1 an Erde; Kontakt 25 cm von der Mitte entfernt. Schiene 3 am Gitter; Kontakt 15 cm von der Mitte entfernt, also gleiche Schienen und Kontakte wie Fig. 23, jedoch am Verstärker umgepolt. Phasenverschiebung 180°.

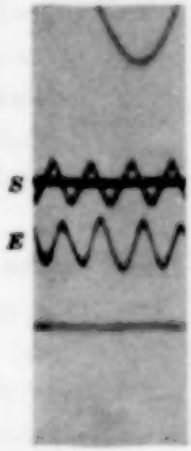


Fig. 25.
Nickelstab, 1 m lang, 10 mm Durchmesser; Schiene 1 am Gitter; Kontakt 15 cm von der Mitte entfernt. Schiene 3 an Erde; Kontakt 25 cm entfernt, also gleiche Kontakte und Pole wie Fig. 24, jedoch vertauschte Schienen (Phasenverschiebung 180° gegen Fig. 24, jedoch Übereinstimmung mit Fig. 23 trotz Vertauschung der Kontakte).

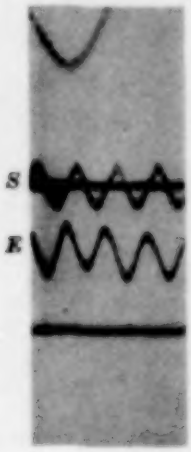


Fig. 26.
Nickelstab, 1 m lang, 10 mm Durchmesser; Schiene 1 an Erde; Kontakt 15 cm von der Mitte entfernt. Schiene 3 am Gitter; Kontakt 25 cm von der Mitte entfernt, also Kontakte und Schienen wie Fig. 25, Pole vertauscht (180° Phasenverschiebung gegen Fig. 25); jedoch Übereinstimmung mit Fig. 24, trotz vertauschter Kontakte.

Daß die Phasenbeziehung zwischen E, B und H nicht immer streng Null oder 180° ist, liegt an den besonderen Versuchsbedingungen: E integriert, da die Anschlüsse für E außerhalb der B-Spule gewählt sind, stets über einen größeren Teil des Stabes als B. Außerdem hängt die Phase zwischen B und H von der Neigung der austretenden Kraftlinien ab.

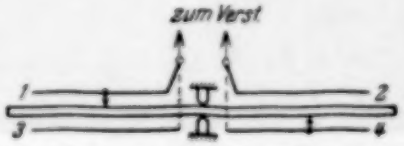


Fig. 27.
Lage der Schienen 1 bis 4 zum Stab.

Bemerkenswert ist hierbei, daß ein magnetisierter, longitudinal schwingender Stab sehr große Neigung hat, in ungefähr gleichweit entfernte Folgepole[1]) zu zerfallen. Bei einem Nickelstab von 1 m Länge und 10 mm Dicke,

[1]) Im Laufe der Untersuchung fand ich eine entsprechende Beobachtung in einer alten Arbeit des vorigen Jahrhunderts erwähnt, habe dieses Zitat aber später trotz eifrigen Suchens nicht wiederfinden können.

der mit ungefähr 2000 Hertz schwang, war dieser Abstand mit großer Regelmäßigkeit etwa 5 cm. Ob es sich dabei um eine Wirkung stehender Wellen, die sich infolge des stehenden elektromagnetischen Wechselvorganges ausbilden, handelt oder nicht, mag dahingestellt bleiben[1]).

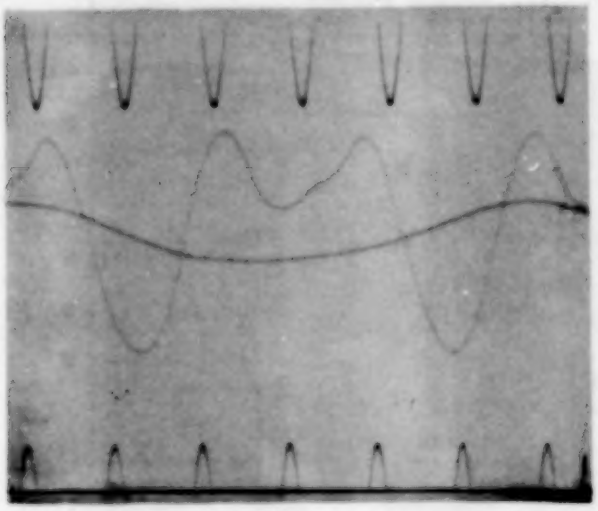


Fig. 28. Kurve *a* Stahldraht 0,3 mm Durchmesser. Kurve *b* Nickeldraht 0,5 mm Durchmesser.

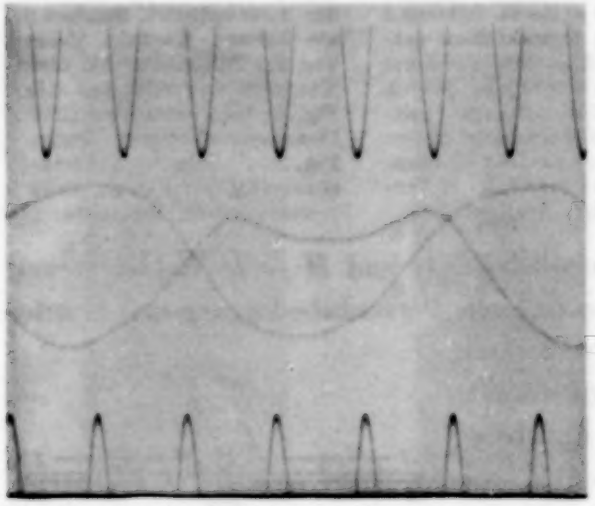


Fig. 29. Messingdraht 0,5 mm Durchmesser (*a* und *b* verschiedene Erregungen).

Daß der *E*-Effekt selbst und seine Phase lediglich durch, die — mehr oder weniger zufällige — Art und Weise bedingt ist, in der das mit dem Stab pulsierende remanente Eigenmagnetfeld die Schleife durchsetzt, die der Stab selbst und seine Zuleitungen zum Verstärker bilden, ist am deutlichsten aus den Fig. 19 bis 26 zu erkennen.

Da sich die Phasenbeziehung von *E* anfangs sehr wenig übersichtlich benahm, wurden die für die verschiedenen Abgriffe möglichen Windungsflächen dadurch normalisiert, daß parallel zum schwingenden Stab vier isolierte Schienen angebracht wurden, zu denen die Kontakte stets auf dem kürzesten Wege geführt wurden (Fig. 27).

Fig. 19 u. 21 sind mit den Schienen 1 u. 2, Fig. 20 u. 22 mit den Schienen 3 u. 4 durch Vertauschen der Pole an den Anschlußklemmen gewonnen worden. Der Einfluß der größeren Windungsflächen bei 3 und 4 prägt sich deutlich durch die größeren Amplituden aus. Die Phasenlagen verstehen sich von selbst.

Besonders charakteristisch und überzeugend sind in dieser Hinsicht die vier Fig. 23 bis 26. Aus den unter den Figuren angegebenen Schaltungen

[1]) Vgl. dazu F. Walter, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. 8[2], 115, 1929.

(vgl. Fig. 27) erkennt man, daß bei Fig. 24 und 25 einerseits, 23 und 26 andererseits die gleichen Pole an den gleichen Stellen des Stabes angeschlossen waren, nur unter Verwendung verschiedener Schienen: jedesmal springt die Phase um 180°. Die EMK hat also ihren Sitz nicht an den Stellen des Abgriffs am Stabe, sondern in der Induktionswirkung des zwischen den Abgriffstellen schwingenden Magnetfeldes auf die Leiterschleife, die ihren Windungssinn sowohl bei Fig. 24/25 und 23/26 umkehrt.

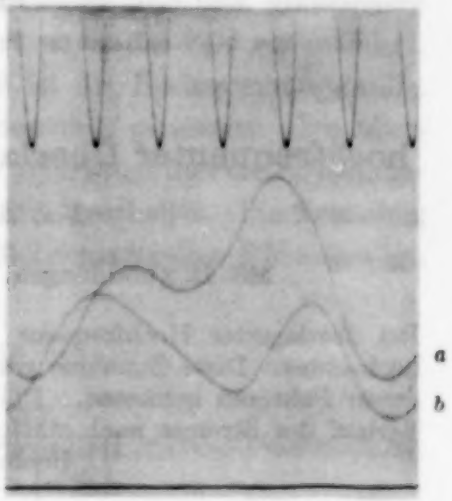


Fig. 30. Derselbe Messingdraht (weitere Erregungsarten).

Besonders dieser letze Befund beweist überzeugend den *induktiven* Charakter des ganzen Phänomens. Es bliebe also nur noch der Widerspruch zu der Phasenbeziehung der Fig. 2 zu erklären. Eine Frequenzabhängigkeit des verwandten Verstärkers, die sich etwa bei den niedrigen Saitenfrequenzen im Bereich zwischen Grundton und Oktave in der *Phase* schon hätte bemerkbar machen können, obwohl sie in der *Amplitude* noch nicht auftrat, kommt nicht in Frage, wie durch den Versuch festgestellt wurde (Phasendifferenz der Oktave $< 5^0$). Dagegen zeigte sich, daß die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse an schwingenden *Saiten* doch in höherem Maße von der *Art* der Saitenerregung (die bei ein und derselben Saite stets die gleiche war, so daß Reproduzierbarkeit vorgetäuscht wurde) abhing, als ursprünglich angenommen wurde. So gelang es später, an ungedämpft schwingenden Saiten zu zeigen, daß man nicht nur an Nickel und Stahl (Fig. 28), sondern auch an Messing (Fig. 29 und 30) *willkürlich* Schwingungsformen hervorrufen kann, die entweder der Fig. 4 *oder* der Fig. 5 entsprechen. Damit entfällt die Beweiskraft der Fig. 2 und 3 völlig.

Zusammenfassung[1]). Es wird durch oszillographisch bestimmte Phasenbeziehungen nachgewiesen, daß die an den Enden einer schwingenden Saite beobachtbare EMK nur bei remanent-ferromagnetischen Materialien auf dem Umwege über eine Induktionswirkung auf die unvermeidliche Leiterschleife auftritt und durch magnetoeleastische Erscheinungen bedingt ist.

[1]) Nach der Niederschrift der Arbeit wurde mir eine Veröffentlichung von St. Procopiu, Bull. Acad. Roumaine **15**, Nr. 3—4, 1932, bekannt, die auch den „inneren" Barkhauseneffekt [vgl. Hippel, Stierstadt, Auwers (l. c.)] auf induktivem Wege erklärt. Die Anschauung St. Procopius deckt sich also mit der des Verfassers.

(Mitteilung aus dem Heinrich Hertz-Institut für Schwingungsforschung, Berlin.)

Einfluß hochfrequenter Überlagerungen auf den Koronastrom.

Von **A. Gemant** in Berlin.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juli 1932.)

Bei überlagerter Hochfrequenz wird eine Zunahme des Koronagleichstromes beobachtet. Diese Zunahme wird systematisch in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren gemessen. Durch bestimmte Annahmen über den zeitlichen Verlauf des Stromes nach stattgefundener Spannungsänderung lassen sich die Beobachtungen erklären.

1. Einleitung. Der Zweck vorliegender Untersuchung ist, einiges über die Vorgänge zu erfahren, die im Koronagebiet in sehr kurzen Zeiten nach vorhergegangenen Spannungsänderungen vor sich gehen. Die unmittelbarste Methode für diesen Zweck wäre die oszillographische. Oszillographische Untersuchungen des Koronastromes sind unter anderen von Holm und Störmer[1]), sowie in einer Scheringbrücke auch von mir[2]) durchgeführt worden. Dort handelte es sich jedoch um die Frequenz von 50 Hertz, welche für vorliegenden Zweck lange nicht ausreicht. Es wurde daher in Aussicht genommen, bei höheren Frequenzen Versuche mit der Braunschen Röhre auszuführen.

In vorliegender Arbeit habe ich mich zunächst einer verhältnismäßig einfachen Methode bedient, welche dementsprechend nur ein angenähertes Bild von den Vorgängen bei kurzen Zeiten liefert. Sie besteht darin, daß der Einfluß von Hochfrequenzüberlagerungen auf die Größe des Koronagleichstromes gemessen wurde. Es ergab sich hierbei ein Effekt, der sich unseres Erachtens nur so erklären läßt, wenn man sich über den Verlauf des Stromes bei Spannungsänderungen ganz bestimmte Vorstellungen macht. Wir geben zuerst kurz die Methodik, dann den grundlegenden

---

[1]) Wiss. Veröffentl. d. Siemens-Konz. **4** [1] 25, 1925.
[2]) A. Gemant, Arch. f. Elektrotechn. **23**, 683, 1930.

Befund, sowie die systematischen Messungen und zum Schluß die theoretische Deutung des Befundes.

2. Methodik. Es wurde folgende Schaltung verwendet (Fig. 1). k ist die Koronastrecke. Sie bestand aus einem Draht, welcher außerhalb eines Metallzylinders von 45 mm Durchmesser angebracht war, und zwar so, daß er senkrecht zur Zylinderachse stand. Sind sowohl Draht wie Zylinder genügend über die Kreuzungsstelle verlängert, so ist das Feld gut definiert, ohne daß Schutzringe notwendig wären. h ist die Hochspannungsquelle. Der Koronastrom wurde am Zeigergalvanometer g gemessen. Die überlagerte Hochfrequenz wurde vom Generator RG erzeugt und die Kopplungsspule s direkt zwischen Galvanometer und Erde geschaltet. Die Spannung der überlagerten Wechselspannung hat das Röhrenvoltmeter RV angezeigt.

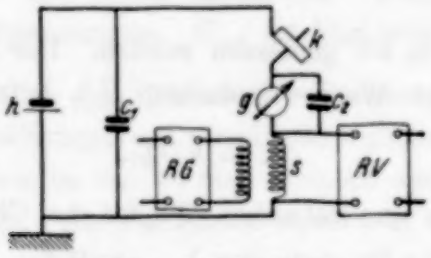


Fig. 1. Schaltschema.

Die Spannungsquelle wurde durch den Hochspannungskondensator c_1 von 1000 cm Kapazität, das Galvanometer durch den Kondensator c_2 überbrückt, so daß die gesamte Wechsel-EMK der Spule auf die Koronastrecke k entfiel.

Wir untersuchten insbesondere vier Frequenzen zwischen $5 \cdot 10^4$ und $4 \cdot 10^6$ Hertz, welche ein Röhrengenerator geliefert hat. Im Anschluß daran ist auch die Frequenz 10^4 (geliefert von einer Hochfrequenzmaschine) und die Frequenz 50 untersucht worden.

Es wurden Drähte von 0,1 und 0,05 mm Durchmesser verwendet.

3. Der grundlegende Befund. Stellt man ohne überlagerte Hochfrequenz den Koronastrom auf einen bestimmten Wert I ein und schaltet nun die Wechsel-EMK ein, so nimmt der Koronastrom um einen endlichen Betrag ΔI zu. Das ist die grundlegende Beobachtung. Die Koronastrecke wirkt sozusagen als Gleichrichter.

Nun ist zu beachten, daß die Stromspannungscharakteristik des Koronastromes nicht geradlinig, sondern gekrümmt verläuft. Das erklärt

ohne weiteres eine gewisse Gleichrichterwirkung. Nimmt man aber die Charakteristik auf und berechnet daraus die Größe des zu erwartenden Effektes, so ergibt sich, daß der Stromzuwachs ΔI wesentlich größer ist als der berechnete, im Mittel etwa zehnmal so groß. Bei einem Drahtradius $r = 0{,}025$ mm und einem Abstand zwischen Draht und Zylinder $a = 5$ mm gibt Fig. 2 die Charakteristik für den positiven und negativen Draht.

Der Verlauf der Kurven läßt sich gut durch folgende Gleichungen annähern. Für den positiven Draht hat man

$$I = 4\,(U - 3{,}5) + 4{,}5\,(U - 3{,}5)^2, \tag{1}$$

für den negativen:

$$I = 10\,(U - 3)^2, \tag{2}$$

falls I in μA und U in kV gemessen werden. Der Zuwachs des Stromes bei Überlagerung einer Wechselspannung U_{eff} beträgt dann

$$\Delta I = k\,U_{eff}^2, \tag{3}$$

falls k der Faktor des quadratischen Gliedes der Charakteristik ist.

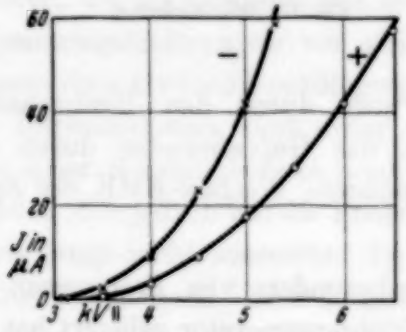


Fig. 2. Statische Charakteristik für $\Phi = 0{,}05$ mm, $a = 5$ mm.

Bei 50 Hertz hat man in der Tat diesen berechneten Wert. Mit $U_{eff} = 420$ Volt errechnet sich ΔI für den positiven Draht zu 0,8 μA, für den negativen zu 1,8 μA. Die experimentellen Werte waren 0,8 und 2,2. Bei Hochfrequenz hat man dagegen ΔI-Werte, die bei derselben Effektivspannung bis zu 12 μA ansteigen, also um eine Größenordnung höher sind.

4. Die Meßergebnisse. Die Größe ΔI, welche also bei Überlagerung mit Hochfrequenz zu beobachten ist, hängt von sechs Variabeln ab, die wir im folgenden systematisch untersucht haben. Diese sechs Variablen sind: a) die Frequenz der Überlagerung ν, b) die Höhe der überlagerten Wechsel-

spannung U_{eff}, c) die Höhe der Koronagleichspannung U bzw. des Gleichstromes I, d) die Polarität der Elektroden, e) der Drahtradius r und f) der Elektrodenabstand a.

Wir geben die Meßergebnisse in Kurvenform in den Fig. 3 bis 11. Fig. 3 bis 5 beziehen sich auf die Frequenzabhängigkeit, und zwar gelten sie für verschiedene Kombinationen des Drahtdurchmessers und Abstandes. In Fig. 3 ist $2r = 0{,}05$ mm, $a = 5$ mm, in Fig. 4: $2r = 0{,}05$ mm, $a = 10$ mm, in Fig. 5 ist $2r = 0{,}1$ mm, $a = 5$ mm. In den Figuren a ist der Draht positiv, in den Figuren b negativ. Die Abszissen enthalten log ν (von 50 Hertz bis $4 \cdot 10^6$ Hertz), die Ordinaten ΔJ in μA. Als Parameter der Kurvenschar ist die angewendete Gleichspannung U aufgetragen. Sie war in allen Fällen so eingestellt, daß die entsprechenden Ströme I jeweils die Werte 4, 16 und 40 μA annahmen. Dazu gehörten natürlich jeweils verschiedene Spannungen. U_{eff} ist hier stets 420 Volt.

Die Fig. 6 bis 8 geben den Einfluß der Wechselspannung U_{eff} wieder. Die Aufteilung der Abbildungen auf verschiedene geometrische Anordnungen und Polaritäten ist dieselbe wie vorhin. Die Abszissen enthalten U_{eff} in Volt (von 170 bis 680). Als Parameter steht hier die Frequenz mit 50, 10^4, $4{,}6 \cdot 10^4$ und $2{,}3 \cdot 10^5$ Hertz. I war stets 40 μA.

Die Fig. 9 bis 11 geben in derselben Anordnung den Einfluß der Gleichspannung bzw. des Gleichstromes. Die Abszissen enthalten kV, entsprechend dem schon genannten Stromgebiet von 4 bis 40 μA. Parameter ist wieder die Frequenz von 50 bis $1{,}1 \cdot 10^6 \cdot U_{eff}$ beträgt 340 Volt.

Versucht man, auf Grund der Ergebnisse sich ein Bild über den Einfluß der sechs verschiedenen Variablen auf ΔI zu machen, so kann man etwa folgendes sagen:

a) Während für Niederfrequenz der theoretisch berechnete niedrige Wert herauskommt, steigt er bei 10^3 an und geht bei 10^5 bis 10^6 Hertz durch ein Maximum. Der Abfall ist besonders am negativen Draht ausgeprägt, das Maximum liegt hier bei 10^5, während am positiven Draht bei 10^6 Hertz. Das Maximum verschiebt sich mit zunehmendem Gleichstrom nach höheren Frequenzen.

b) Für 50 Hertz hat man für die Zunahme von ΔI mit U_{eff} die theoretische quadratische Abhängigkeit nach Gleichung (3). Auch noch für 10^4 Hertz ist Ähnliches zu beobachten. Von $4 \cdot 10^4$ ab ist die Zunahme deutlich schwächer als quadratisch, aber stärker als linear. Bei negativem Draht

hat es den Anschein, als ob bei noch höherer Frequenz die Zunahme mit U_{eff} sich wieder der quadratischen näherte (s. z. B. Fig. 6b). In dem Maße wie

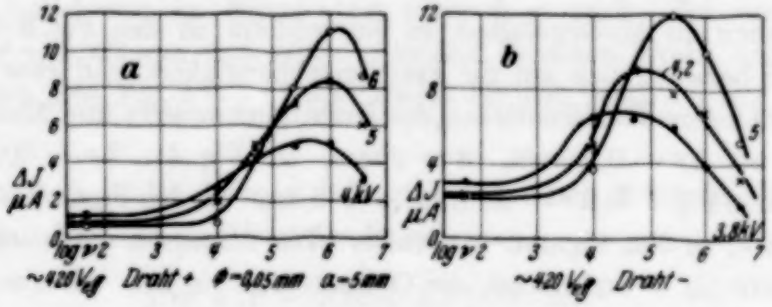


Fig. 3.

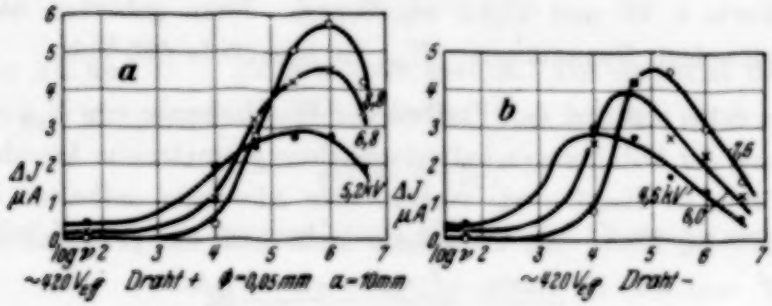


Fig. 4.

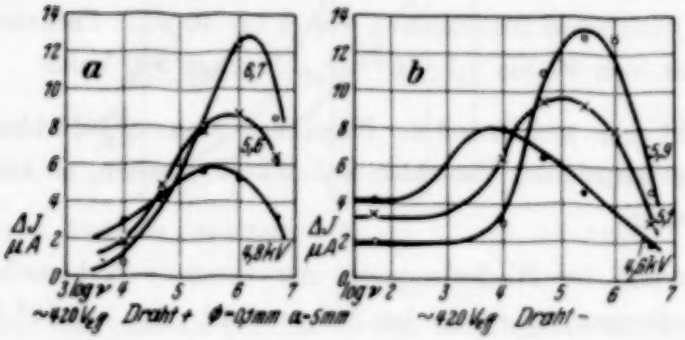


Fig. 5.

Fig. 3 bis 5. Frequenzabhängigkeit des Effekts.

die absoluten Werte von ΔI bei höherer Frequenz wieder kleiner werden, wird auch die Spannungsabhängigkeit mehr normal.

c) Der Einfluß der Gleichspannung ist je nach der Frequenz ein verschiedener. Bei Niederfrequenz nimmt der Effekt mit zunehmender Gleich-

spannung ab, was wohl daher rührt, daß Gleichung (1) und (2) für den Anfangsteil der Kurve nicht gelten, vielmehr ist dort die Krümmung etwas

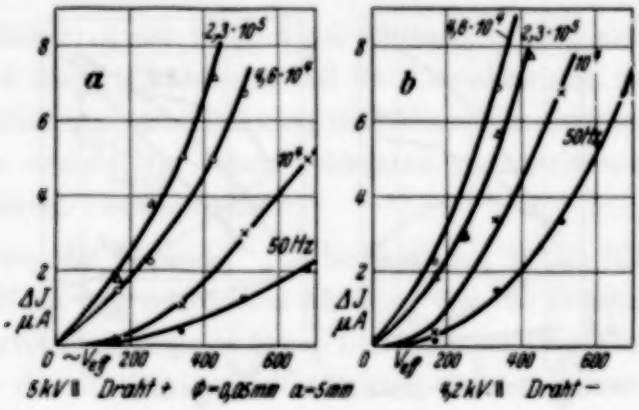


Fig. 6.

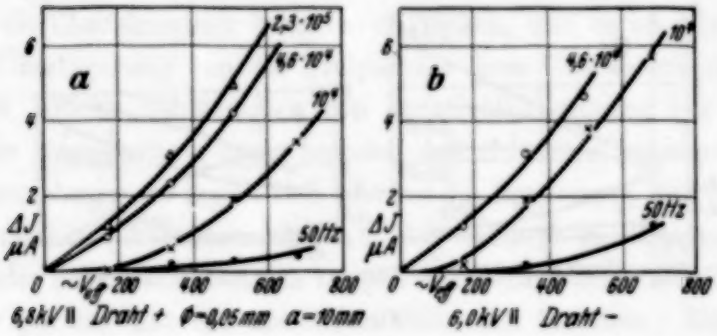


Fig. 7.

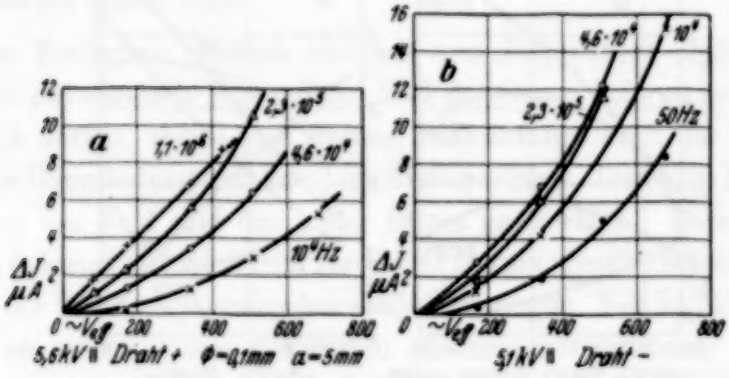


Fig. 8.

Fig. 6 bis 8. Abhängigkeit des Effekts von der Höhe der überlagerten Wechselspannung.

stärker. Je höher dann die Frequenz, um so mehr tritt an Stelle dieses Verhaltens ein Zunehmen des Effektes mit der Gleichspannung. Dieser Umstand ist sowohl an den Fig. 3 bis 5 wie 9 bis 11 deutlich zu sehen.

d) Was die Polarität betrifft, so sind die Ausschläge für den negativen Draht nicht bloß für 50 Hertz gemäß Gleichung (3), sondern auch für höhere

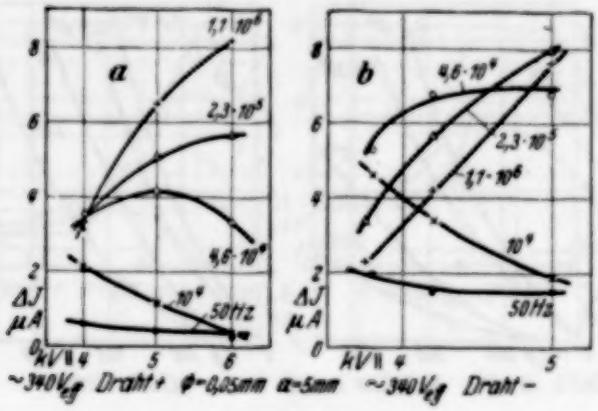


Fig. 9.

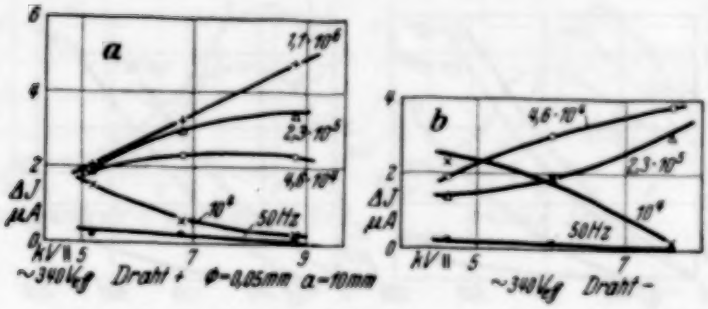


Fig. 10.

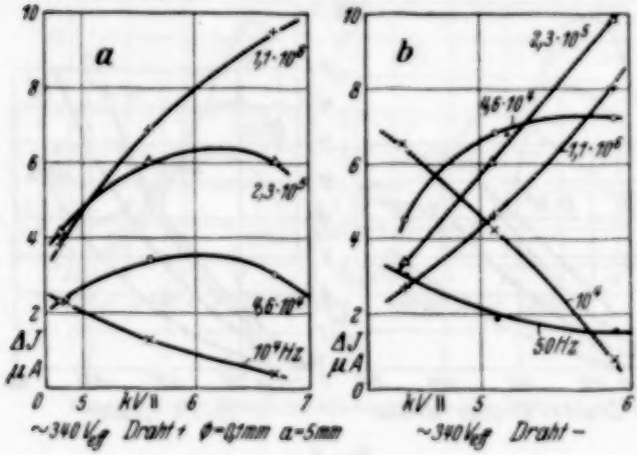


Fig. 11.

Fig. 9 bis 11. Gleichspannungsabhängigkeit des Effekts.

Frequenzen jeweils größer als für den positiven. Typisch ist die schon unter a) erwähnte Verschiedenheit der Lage der Maxima der Frequenzkurven je nach der Polarität des Drahtes.

e) Der Drahtradius hat insofern einen Einfluß, als die Ausschläge mit ihm etwas zunehmen. Das liegt offenbar an der größeren Steilheit der Charakteristik.

f) Deutlicher ist der Einfluß des Abstandes. Mit abnehmendem Abstand wächst der Effekt stark, weil die Charakteristik wesentlich steiler wird. Jedenfalls sind die Punkte e) und f) insofern nicht so wesentlich, als sie von den anderweitig schon bekannten geometrischen Eigenschaften der Koronastrecke bedingt sind.

5. Deutung der Befunde. Der beschriebene Effekt läßt sich in ungezwungener Weise folgendermaßen erklären. Für die Erhöhung des Stromes bei überlagerter Hochfrequenz lassen sich nicht die Gleichungen (1) und (2), wie sie aus der statischen Charakteristik abzuleiten waren, verwenden, vielmehr müßte hier die dynamische Charakteristik berücksichtigt werden. Man kann ja für beliebig kurze Zeiten nach stattgehabter Spannungsänderung die Charakteristik konstruiert denken, und es ist klar, daß man bei einer Überlagerung von der Frequenz ν jene Charakteristik zugrunde legen muß, welche Schaltzeiten von der Größenordnung $1/\nu$ entspricht. Da nun der Hauptbefund darin besteht, daß ΔI mit ν zunimmt, um dann wieder abzunehmen, so ergibt sich hieraus die Forderung, daß die Steilheit der dynamischen Charakteristik [d. h. die Größe k in Gleichung (3)] mit abnehmender Schaltzeit ebenfalls steigen und dann fallen muß. Die Größe k läuft aber parallel mit der absoluten Höhe des Stromes. Daraus ergibt sich ohne weiteres, daß der Strom I in Abhängigkeit von der Zeit durch ein Maximum gehen muß.

Diese Forderung, wie sie sich aus dem Experiment ergibt, läßt sich aber auch physikalisch begründen. Daß der Strom anfangs größer ist und allmählich abfällt, ergibt sich daraus, daß anfangs auch die Ladeströme, welche die Raumladung aufbauen, mitfließen müssen. Durch die Raumladung wird dann das Feld und damit der Strom geschwächt. Dieses Verhalten ist schon bekannt und wird auch zur Erklärung der spezifischen dielektrischen Verluste der Wechselspannungskorona herangezogen. Neu ist die Erkenntnis, daß in der ersten Phase der Strom anscheinend zunimmt. Dies ergibt sich aber daraus, daß einer veränderten Spannung ein anderer Ionisierungszustand entspricht, d. h. daß die Ausbildung einer erhöhten Leitfähigkeit durch Stoßionisierung, oder einer verminderten Leitfähigkeit durch Rekombination eine gewisse Zeit benötigt.

Trägt man demnach den geforderten Stromverlauf, in Abhängigkeit von der Zeit, mit der angelegten Spannung als Parameter in einer Kurven-

schar auf, so erhält man qualitativ die Fig. 12. Man erkennt ohne weiteres, daß die Steilheit der dynamischen Charakteristik mit zunehmender Schaltzeit durch ein Maximum gehen muß. Da die Dauer der Ausbildung einer erhöhten Stoßionisierung von der Größenordnung 10^{-7} sec sein dürfte[1]), so ist es verständlich, daß für Frequenzen größer als 10^6 Hertz der Effekt wieder kleiner sein muß. Für so hohe Frequenzen wird eben die Charakteristik wieder flacher.

Daß alle Anordnungen, welche eine steilere statische Charakteristik haben, auch einen erhöhten Hochfrequenzeffekt aufweisen, und umgekehrt, dürfte auf dieser Grundlage ebenfalls verständlich sein. Daß das Maximum mit zunehmender Gleichspannung zu höheren Frequenzen verschoben wird, ergibt sich daraus, daß die Ionisationsperiode wegen der höheren Elektronengeschwindigkeit verringert wird, die Kurven also (wie aus Fig. 12 ersichtlich) mit höherer Spannung zu kürzeren Zeiten verschoben werden. Der Polaritätseffekt in bezug auf Lage des Maximums erklärt sich daraus, daß die Raumladedauer bei positiven Drähten infolge der höheren Geschwindigkeit der Elektronen gegenüber der Raumladedauer negativer Drähte, wo es hauptsächlich auf das Verschwinden der trägeren positiven Ionen ankommt, bedeutend verkürzt ist. Die Kurven sind daher an positiven Drähten ebenfalls nach kürzeren Zeiten verschoben, womit die Frequenz für den maximalen Effekt größer wird.

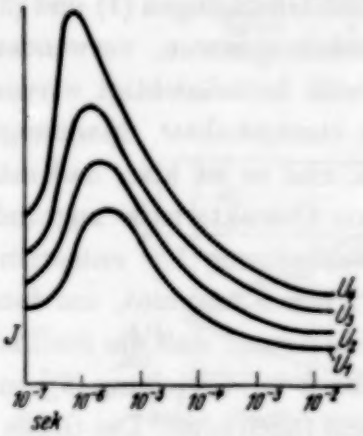


Fig. 12. Schematischer Verlauf des Koronastromes mit der Schaltzeit $U_1 < U_2 < U_3 < U_4$.

Wir sehen also, daß es, wie eingangs erwähnt, möglich ist, auf Grund der experimentellen Befunde einige Folgerungen auf den anfänglichen Verlauf des Koronastromes zu ziehen.

6. Zusammenfassung. Wenn einer Gleichstromkoronastrecke eine hochfrequente Wechselspannung überlagert wird, so nimmt der Gleichstrom um einen bestimmten Betrag zu. Diese Zunahme ist bei höheren Frequenzen wesentlich größer als die, welche sich aus der statischen Charakteristik berechnen läßt. Der Effekt geht mit zunehmender Frequenz durch ein Maximum, und zwar bei etwa 10^6 Hertz. Die Lage des Maximums wird mit höherer Gleichspannung nach höheren Frequenzen verschoben, auch

[1]) W. Rogowski, Arch. f. Elektrotechn. **25**, 551, 1931.

liegt sie bei positivem Draht bei höherer Frequenz als bei negativem. Der Ausschlag wächst im allgemeinen sowohl mit der Gleichspannung, wie mit der Wechselspannung, mit der letzteren etwas stärker als linear. Die geometrische Anordnung der Koronastrecke ist auch von Einfluß.

Die meisten Beobachtungen lassen sich qualitativ durch die Annahme erklären, daß die Gleichrichterwirkung von der höheren Steilheit der dynamischen Charakteristik herrührt. Das bedeutet aber, daß der Schaltstrom einer Koronastrecke mit der Zeit durch ein Maximum gehen muß, welches bei etwa 10^{-7} bis 10^{-6} sec liegt. Die Zunahme des Stromes liegt in der endlichen Dauer der Stoßionisierung bzw. der Rekombination begründet. Die Abnahme rührt von der allmählichen Ausbildung der Raumladung und der dadurch bewirkten Schwächung des Feldes her.

Herrn Präsidenten Prof. Wagner und Herrn Prof. Salinger spreche ich für freundlichste Unterstützung und Ratschläge meinen aufrichtigsten Dank aus; ebenso auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, durch deren Beihilfe die vorliegende Arbeit ermöglicht wurde.

Genaue und absolute Messung kleiner Kapazitäten.

Von **J. Clay** in Amsterdam.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juli 1932.)

Es wird ein Kondensator beschrieben, mit dem es möglich ist, kleine Kapazitäten mit einer Genauigkeit von $^1/_{13000}$ in absolutem Maße zu messen. Seine Genauigkeit wird mit einem von der P. T. R. geeichten Wulfschen Kondensator verglichen. — Durch eine Verbesserung einer früher gegebenen Methode ist es jetzt möglich, die Kapazität eines Elektrometers mit innerem, isoliertem System genau zu messen, ohne daß man die Sonde zu berücksichtigen braucht.

§ 1. Bei der Eichung veränderlicher Meßkondensatoren verschiedener Herkunft ergab sich, daß diese alle mit periodischen Unregelmäßigkeiten behaftet waren, welche die Ausführung genauer Messungen sehr erschweren.

Um diese Fehler zu vermeiden, wurde ein Meßkondensator aus Edelstahl konstruiert, der in Fig. 1 dargestellt ist.

Der massive Innenzylinder und die beiden Hohlzylinder wurden von den Niederländischen Staatsartilleriewerken zu Hembrug mit großer Genauigkeit geschliffen. Es stellte sich heraus, daß der massive Innenzylinder

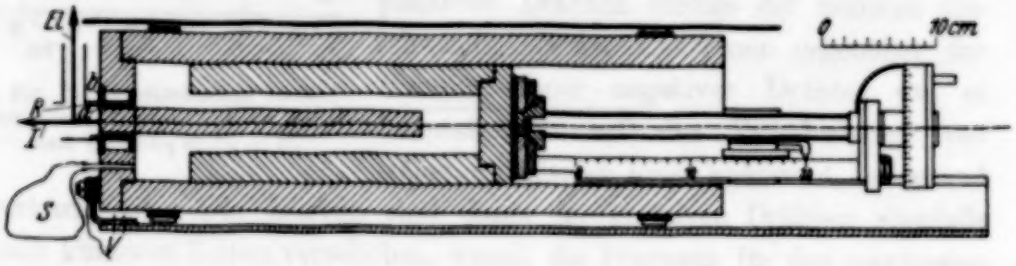


Fig. 1.

nirgends um mehr als 1 μ im Durchmesser variierte, während die beiden Hohlzylinder vom einen zum anderen Ende eine sich allmählich verlaufende Änderung von weniger als 5 μ zeigten. Demzufolge konnte die Kapazitätsänderung bei Verschiebung des inneren Hohlzylinders mit einer Genauigkeit von $^1/_{20000}$ berechnet werden. Dieser bewegliche Zylinder wurde mittels einer Schraube verschoben, deren Verbindung mit dem Zylinder sorgfältig isoliert war. Der Gang der Schraube betrug 4,0 mm; die Trommel war in 400 Teile geteilt, so daß die Verschiebung bis auf 0,01 mm genau ermittelt werden konnte. Die Ausmessung der Verschiebung mit einem Zeißschen Mikrometer ergab, daß die Ungenauigkeiten 5 μ nicht überstiegen.

Die zwei leitend miteinander verbundenen Hohlzylinder waren auf dem Fuß des Apparates sorgfältig isoliert aufgestellt, so daß eine hohe

Spannung, z. B. 1000 Volt, ohne Schwierigkeiten angelegt werden konnte. Die bei der Verschiebung verdrängte Luft wurde in einem Gummisack S aufgefangen und sorgfältig trocken gehalten. Die Isolierung zwischen den beiden Außenzylindern und dem massiven Innenzylinder bestand aus einem Bernsteinring a und zwei Hartgummiplatten b, zwischen welchen sich ein geerdeter Schutzring R befand.

§ 2. Es wurde jetzt experimentell geprüft, inwieweit und für welchen Teil der Verschiebung sich die Kapazität linear ändert. Zu diesem Zweck wurden zwei verschiedene Methoden angewandt, welche wir zunächst mitteilen wollen. Beide sind Nullmethoden, da das mit dem Innenzylinder des Kondensators verbundene Elektrometer stets auf Null gehalten wurde.

Die Apparatur ist in Fig. 2 gezeigt, wenn man sich den Kontakt A ganz nach rechts verschoben denkt, so daß der Widerstand R_2 ganz eingeschaltet ist.

Im ersten Fall wurde ein Wulfscher Kondensator, der von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeicht worden war, jeweils vom Nullstand bis 40 gedreht, so daß immer dieselbe Kapazitätsänderung hervorgebracht wurde. Das Verhältnis der Spannungen V_1 und V_2, welche an den Stahlkondensator bzw. den Wulfschen Kondensator angelegt waren, wurde durch das Verhältnis der Widerstände R_1/R_2 gegeben, es ergab sich zu 20,243. Die Spannung V_1 betrug 200 Volt, und die Empfindlichkeit des Elektrometers war dann gerade so bemessen, daß ein Skalenteil des Stahlkondensators einem Skalenteil des Elektrometers entsprach.

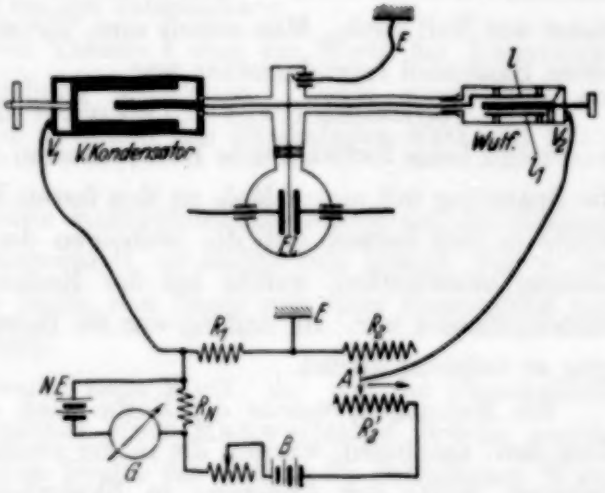


Fig. 2.

Das verwendete Elektrometer war eine Art Schlingenelektrometer, welches sehr schnell und ohne jegliche Nachwirkung war und eine Empfindlichkeit von 0,002 Volt/Skalenteil hatte.

Auf diese Weise wurde gefunden, daß die Kapazitätsänderung des Stahlkondensators zwischen den Skalenstellen 4000 bis 17000 mit einer Genauigkeit von $^1/_{3500}$ vollkommen regelmäßig war.

Zweitens wurde der ganze Kondensator mit Hilfe einer konstanten Kapazität durchgemessen, als deren Wert sich nachträglich 3,3565 cm aus den Messungen ergab. Man denke sich in Fig. 2 den Wulfschen Kondensator durch die konstante Kapazität ersetzt. Der Widerstand auf der rechten Seite bestand aus zwei Teilen: einem Bruchteil des oberen Widerstandes R_2 und einem des gleichen unteren Widerstandes R_2', deren Summe den konstanten Betrag R_2 hatte. Indem der Kontakt A nach rechts bewegt wurde, blieb der im Stromkreis eingeschaltete Widerstand konstant, während die Spannung V_2 allmählich bis zu seinem R_2 entsprechenden Maximalbetrag zunahm. Der Widerstand R_1 betrug 100000 Ohm, das Verhältnis R_1/R_2 war 5,1266 (gemessen mit der Wheatstoneschen Schaltung). Im Stromkreis war ein Widerstand R_N von 1018,5 Ohm eingeschaltet mit zwei Normalelementen (N. E.) und Galvanometer G in Parallelschaltung. Der Strom wurde auf 2,0000 mA eingestellt und während der Verschiebung des Kontaktes A konstant gehalten.

Während die Spannung V_2 allmählich bis zu ihrem Maximalbetrag zunahm, wurde der Stahlkondensator in der Weise variiert, daß das Elektrometer auf Null blieb. Man erhielt eine Variation, welche jedesmal bis auf einen Skalenteil reproduzierbar war.

Obige Vorrichtung erwies sich als notwendig, denn solange bei früheren Versuchen keine fortwährende Kompensation dieser Art stattfand, sondern die Spannung mit einem Male an den festen Kondensator angelegt wurde, stellte es sich heraus, daß die Isolatoren des ganzen Systems ein wenig Ladung absorbierten, welche bei der Endeinstellung nicht immer ganz zurückgeflossen war. Im Anfang war ihr Betrag meistens etwa 1 %, später ging er teilweise zurück.

Bei Messungen, welche der Reihe nach von den Einstellungen 0, 1, 2 cm usw. ausgingen, wurden die in der zweiten Spalte der Tabelle 1 enthaltenen Werte der Änderung in Skalenteilen (hundertstel Millimeter) erhalten.

Aus den Werten in der zweiten Spalte folgt, daß die Änderung zwischen 4000 und 17000 als vollkommen regelmäßig betrachtet werden muß, um so mehr als noch oberhalb 14000 die Änderung den gleichen Wert 3591 hat.

Auch die erste Methode mit dem variablen Kondensator ergab ganz dasselbe Resultat.

Mißt man also eine Kapazität, wofür von der Verschiebung über alle 13000 Skalenteile zwischen 4000 und 17000 Gebrauch gemacht wird, was immer durch eine geeignete Wahl der Spannungen möglich ist, so kann diese Kapazität mit einer Genauigkeit von $^1/_{13000}$ gemessen werden.

Tabelle 1.

Einstellung	Änderung	Kapazität pro cm Verschiebung cm	Einstellung	Änderung	Kapazität pro cm Verschiebung cm
0	4569		10 000	3590	
1000	3950	0,202 08	11 000	3593	0,244 07
2000	3664	0,224 67	12 000	3594	0,244 07
3000	3600	0,239 17	13 000	3590	0,244 07
4000	3590	0,243 42	14 000	3591	0,244 07
5000	3591	0,244 07	15 000	3600	0,244 07
6000	3591	0,244 07	16 000	3610	0,244 07
7000	3591	0,244 07	17 000		0,244 07
8000	3590	0,244 07	18 000		0,243 46
9000	3592	0,244 07	19 000		0,243 42
10000	3590		20 000		

Aber man darf hieraus auch schließen, daß für diesen Bereich der Wert der Kapazitätsänderung im absoluten Maße aus den Abmessungen der Zylinder berechnet werden kann; sie ergibt sich zu 0,24393 und mit Luft als Dielektrikum zu 0,24407 cm/cm Verschiebung.

In der dritten Spalte von Tabelle 1 sind die Werte der Kapazitätsänderung in cm/cm Verschiebung angegeben. Dabei wurde also angenommen, daß die Variation zwischen den Skalenteilen 4000 und 17000 streng linear ist.

Wurde die oben mitgeteilte Kompensationsmethode auf die Messung verschiedener Kapazitäten angewandt, so stellte sich heraus, daß in der Tat die Kapazität über eine Reihe von Tagen mit einer Genauigkeit von $^1/_{10000}$ bestimmt werden konnte.

§ 3. Für einen Kondensator nach Wulf, der von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt mittels einer Maxwellschen Brücke geeicht war, wurden die in der zweiten Spalte der Tabelle 2a enthaltenen Werte in mμF angegeben. Die dritte Spalte enthält dieselben Werte der Kapazität in Zentimetern. Die Genauigkeit der absoluten Werte wurde zu 0,5 mμF angegeben; für die Unterschiede war der Betrag etwas kleiner.

Diese Unterschiede wurden nun nach der oben mitgeteilten Methode gemessen, wobei die angelegte Spannung auf dem Stahlkondensator 200 Volt, auf dem Wulfschen Kondensator 100 Volt betrug. Unter diesen Verhältnissen war die Variation des Stahlkondensators 14000 Skalenteile. Bei einer Reihe von Beobachtungen variierten die Einstellungen nie um mehr als 2 Skalenteile. Die gefundenen Werte sind in der zweiten Spalte der Tabelle 2b gegeben. Hieraus wurden durch Addition die Kapazitätsunterschiede zwischen den Einstellungen 0 bis 10, 0 bis 20 usw. gebildet,

welche in der zweiten Spalte der Tabelle 2c enthalten sind. Eine direkte Messung mit einer Spannung von 200 Volt auf dem Stahlkondensator und 20 Volt auf dem Wulfschen Kondensator, wobei also ein kleinerer Teil des Stahlkondensators benutzt wurde, gab dementsprechend eine etwas geringere Genauigkeit, die gefundenen Werte sind in der dritten Spalte der Tabelle 2c enthalten. Bei der Beurteilung dieser Zahlen darf man nicht vergessen, daß der Wulfsche Kondensator nur bis auf $^1/_{100}$ Skalenteil dieses Kondensators genau eingestellt werden konnte. Die letzte Spalte der Tabelle 2c enthält die Unterschiede, welche aus der Eichung von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt (Tabelle 2a) folgen. Die Genauigkeit dieser Werte ist also besser als angegeben wurde, da der größte Unterschied zwischen den Werten der zweiten und dritten Spalte 0,2 cm beträgt. Überdies folgt hieraus, daß der Absolutwert unseres Kondensators mit dem der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt übereinstimmt.

Tabelle 2a.

	mμ F	cm
0	25,8	23,2
10	31,2	28,1
20	36,6	32,9
30	42,1	37,9
40	47,5	42,8
50	52,9	47,6

Tabelle 2b.

	cm
0—10	4,8347 ± 0,0005
10—20	4,8220
20—30	4,8343
30—40	4,8571
40—50	4,8701

Tabelle 2c.

	cm	cm	cm
0—10	4,835	4,833	4,9
0—20	9,657	9,654	9,7
0—30	14,491	14,496	14,7
0—40	19,348	19,365	19,6
0—50	24,218	24,244	24,4

§ 4. Eine ganz andere Kontrolle wurde ausgeführt, indem die piezoelektrische Ladung einer Quarzplatte bis zu Drucken von 30 kg bestimmt wurde. Die Resultate, welche verschiedene Einzelheiten ergaben, insbesondere die Druckabhängigkeit der Konstante betreffend, werden demnächst veröffentlicht werden. Die Ladung, welche durch einen Druck von 10 kg entsteht, konnte mit einer Genauigkeit von $^1/_{10000}$ ermittelt werden, da noch eine Ladung von 0,00012 elst. Einh. meßbar war.

§ 5. Zur Erleichterung anderer Messungen, wurden feste Kondensatoren konstruiert, von denen eine Zeichnung in Fig. 3 gegeben ist. Diese

Kondensatoren wurden mit dem Stahlkondensator geeicht. Sie haben den Vorteil großer Stabilität. Da der Isolator des mit dem Elektrometer verbundenen Teiles unbelastet ist, wird Ladungsverlust verhindert. Auch der Ladungsverlust durch Ionisierung ist äußerst gering, da die im Kondensator enthaltene Luftmenge minimal ist. Übrigens wären sie leicht zu evakuieren. Die Werte der Kapazitäten variieren von 1 bis 30 cm[1]). Durch Anlegen einer variablen Spannung nach Fig. 2 können mit Hilfe dieser Kapazitäten leicht andere Kapazitäten geeicht oder Ionisierungsströme gemessen werden.

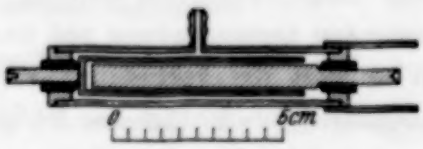


Fig. 3.

§ 6. Im Zusammenhang mit dem Vorhergehenden konnte die Methode, kleine Kapazitäten wie die des Elektrometers mit eingebautem System für Ultrastrahlen (z. B. Kolhörster und Regener) zu bestimmen[2]), jetzt verfeinert und verbessert werden.

Die verbesserte Methode ist folgende. Das Ionisierungselektrometer, dessen Kapazität C bestimmt werden soll, wird aufgeladen, die Sonde geerdet und das Potential V abgelesen. Dann wird die Sonde mit dem Nullelektrometer verbunden, das seinerseits mit dem variablen Stahlkondensator dauernd zusammengeschaltet ist. Dieser ist im Anfang geerdet. Wird jetzt die Sonde mit dem Elektrometer und dem Kondensator verbunden, die Erdverbindung aufgehoben und dann die Sonde an das zu messende Elektrometersystem angelegt, so tritt die Ladung CV auf das isolierte System über. Die Ladung wird jetzt kompensiert, indem man die Kapazität des variablen Meßkondensators um den Betrag C_1 ändert, bis das Elektrometer wieder auf Null steht. Wenn an dem Meßkondensator die Spannung V_1 angelegt war, so ist $CV = C_1 V_1$.

Man wählt V_1 natürlich so, daß ein geeigneter großer Teil der Kapazität variiert werden kann. Bei dieser Messung spielt die Kapazität der Sonde keine Rolle, ebensowenig wie die Kapazitätsänderung, welche das System infolge der Annäherung der Sonde erleidet.

Die Genauigkeitsgrenze wird nur durch die Konstruktion des Nullpunktselektrometers gegeben. Dies erhält nämlich einen Ausschlag, welcher nicht zu groß sein darf. Es stellte sich heraus, daß das von uns konstruierte Elektrometer für diesen Zweck sehr geeignet war.

---

[1]) Dergleichen Kondensatoren können — ebenso wie die oben genannten Elektrometer — von E. I. G. A. Leiden, unter Kontrolle des Natuurkundig Laboratorium geeicht, geliefert werden.

[2]) J. Clay, Proc. Amsterdam **33**, 716, 1930.

Selbstverständlich entsteht jetzt noch eine kleine Ungenauigkeit dadurch, daß das System nicht dauernd auf Null bleibt. Deshalb wurde die Methode in dem Sinne abgeändert, daß schon zuvor durch Kompensation eine entgegengesetzte Ladung von ungefähr der Hälfte der zu kompensierenden Gesamtladung auf das Nullpunktselektrometer gebracht wurde. Wird jetzt die Verbindung mit dem geladenen Ionisierungselektrometer hergestellt, so schlägt das Nullpunktselektrometer nach der anderen Seite um ungefähr denselben Betrag aus, wonach die Gesamtkompensation auf Null erfolgt. Durch diese Änderung der Methode werden also die Ausschläge des Nullpunktselektrometers in bezug auf den Nullpunkt auf die Hälfte reduziert.

Auf diese Weise konnten die kleinen Kapazitäten der Elektrometer von etwa 0,3 cm leicht mit einer Genauigkeit von 0,5 % gemessen werden.

Amsterdam, Natuurkundig Laboratorium der Universiteit.

Über dichteste Kugelpackungen höherer Ordnung.

Von **E. K. Broch** aus Oslo, zurzeit Göttingen.

(Eingegangen am 2. August 1932.)

Röntgenographische Aufnahmen von Elementen, die im hiesigen mineralogischen Institut hergestellt waren, konnten darauf hindeuten, daß das Interferenzbild von einer dichtesten Kugelpackung *höherer* Ordnung hervorgebracht war. Denn außer den Reflexen, die für eine gewöhnliche hexagonale dichteste Packung charakteristisch sind, traten auch Linien auf, die vielleicht durch eine Packung höherer Ordnung ihre Erklärung finden konnten. Was unter einer dichtesten Packung höherer Ordnung zu verstehen ist, soll sofort erklärt werden.

Legt man gleich große Kugeln auf eine Ebene, und stellt sich die Aufgabe, diese Kugeln in einer Schicht derart anzuordnen, daß eine möglichst dichte Packung entsteht, so ergibt sich eine ebene Dreieckteilung, indem die Kugelzentren ein ebenes Netz von gleichseitigen Dreiecken bilden. Wünscht man weitere solche Schichten möglichst dicht aufeinander zu packen, müssen die Kugeln der zweiten Schicht in die Vertiefungen zwischen je drei Kugeln der ersten Schicht hineingelegt werden, und zwar so, daß sich jedes ihrer Zentren senkrecht über dem Mittelpunkt eines gleichseitigen Dreiecks der Schicht I befindet. Eine dritte Schicht kann nun auf die zweite in zwei verschiedenen Weisen gelegt werden: entweder so, daß man die Kugelzentren der Schicht III senkrecht über die der Schicht I legt, oder aber Schicht III wird gegen II genau so verschoben, wie II gegen I. Das erste Gitter ist die gewöhnliche hexagonale dichteste Kugelpackung, das zweite die kubische dichteste Packung. Baut man weiter, indem man eine vierte Schicht, eine fünfte usw. hinzufügt, so erkennt man die Möglichkeit der Existenz von unendlich vielen Kugelpackungen, die alle unter genau gleicher und zwar bester Ausnutzung des Raumes aufgebaut sind. Die so entstehenden Gitter können daher als „dichteste Kugelpackungen" bezeichnet werden, und zwar als eine Packung n-ter Ordnung, wenn das Gitter mit n aufeinandergelegten Schichten in der dazu senkrechten Richtung periodisch ist.

Für die gewöhnliche hexagonal und kubisch dichteste Kugelpackung ist n gleich 2 bzw. 3. Die Lagenkoordinaten der Kugelzentren lassen sich am einfachsten auf gewöhnliche hexagonale Achsen beziehen, denn die entsprechenden Gitter enthalten sämtlich senkrecht zu den Schichten eine

Schar von parallelen Trigyren. Die hexagonalen Achsen a sind die beiden um 120^0 geneigten Translationen, die c-Achse steht senkrecht auf ihnen.

a ist gleich dem Durchmesser der Kugeln; c berechnet sich zu $na\sqrt{\frac{2}{3}}$. Das Achsenverhältnis wird demnach $c:a = n\sqrt{\frac{2}{3}}$, wo n die Anzahl der aufeinandergelegten Schichten oder die Ordnungszahl der Struktur angibt. Die Anzahl der Kugeln in der hexagonalen Zelle einer Packung von n Schichten wird einfach gleich n. Das Volumen der Zelle wird gleich $na^3\,\frac{1}{2}\sqrt{2}$. Der von den Kugeln einer Zelle erfüllte Raum ist gleich $\frac{1}{6}\pi n a^3$. Die Raumerfüllung wird demnach, wie zu erwarten war, für alle Ordnungen konstant, und gleich $\frac{\pi}{3}\sqrt{2} = 74{,}048\,\%$. Wir führen jetzt die Ortskoordinaten der Kugelzentren ein und benutzen dazu zur Abkürzung die folgenden Symbole:

$$x_n^q = \left(0\,0\,\frac{q}{n}\right), \quad y_n^q = \left(\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{q}{n}\right), \quad z_n^q = \left(\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\frac{q}{n}\right),$$

wo die Zahlen in den Klammern Koordinaten angeben, die auf gewöhnliche hexagonale Achsen bezogen sind. q und n sind ganze Zahlen und n immer > 0. Die Koordinaten der Kugelzentren in der Elementarzelle einer dichtesten Kugelpackung n-ter Ordnung können dann auf folgende Weise geschrieben werden:

$$x_n^0\, 0_n^1\, 0_n^2 \ldots 0_n^q \ldots 0_n^{n-2}\, y_n^{n-1}, \tag{1}$$

wo an den 0-Stellen x, y und z beliebig eingesetzt werden können, jedoch mit der Einschränkung, daß gleiche Buchstaben nicht nebeneinander stehen dürfen. Mit dieser Schreibweise hat man also für die gewöhnliche hexagonale und kubische Packung die Formeln

$$\underset{\text{hexagonal}}{x\,y} \qquad \underset{\text{kubisch}}{x\,z\,y},$$

wo die Indizes q und n einer noch einfacheren Schreibweise halber fortgelassen sind. Eine Packung fünfter Ordnung konnte beispielsweise nach (1) die folgende Gestalt haben:

$$x\,z\,y\,x\,y.$$

Definitionsgemäß steht in (1) immer ein x an der Spitze. Das bedeutet, daß ein Kugelzentrum zum Koordinatenanfangspunkt gewählt ist. Gleichfalls tritt definitionsmäßig in (1) immer ein y als letzter Buchstabe auf. Das ist insofern willkürlich, als man mit gleicher Berechtigung z als festen Endbuchstaben wählen konnte. Dreht man das Koordinatensystem 60^0 um die [001]-Richtung, hat man für x, y und z die Transformationen

$$x_n^q \to x_n^q, \quad y_n^q \to z_n^q, \quad z_n^q \to y_n^q.$$

Schreibt man für (1) zur Abkürzung (xzy), hat man daher

$$(xzy) \equiv (xyz),$$

wobei (xyz) aus (xzy) durch Beibehaltung der x und gegenseitige Vertauschung von y und z hervorgeht. Das Identitätszeichen bedeutet hier strukturell identisch. Man kann sich also auf Strukturen vom Typus (1) beschränken. Mit gegebener Ordnungszahl kann man nach (1) im allgemeinen eine bestimmte Anzahl Anordnungen bilden, die aber alle nicht strukturell verschieden zu sein brauchen. Strukturen, die nach (1) gebildet sind, können auch mit Strukturen niedriger Ordnung identisch sein. Ausnahmen gibt es nur bei $n = 2$ und $n = 3$, für welche man nach (1) in beiden Fällen nur eine einzige Anordnung angeben kann. Beispielsweise kann man mit $n = 4$ nach (1) drei verschiedene Anordnungen angeben:

$$\text{I. } xzxy, \quad \text{II. } xyzy, \quad \text{III. } xyxy.$$

Um bei gegebener Ordnungszahl die Anzahl nichtidentischer Strukturen zu berechnen, wird folgendermaßen vorgegangen.

Erstens wird mit gegebenem n die Anzahl der Anordnungen berechnet, die sich ganz formal aus (1) bilden lassen. Diese Zahl wird mit M_n bezeichnet.

Zweitens wird die Anzahl der M_n berechnet, die mit Strukturen von niedriger Ordnung nicht identisch ist. Diese Zahl wird mit M_n^* bezeichnet.

Drittens wird die Anzahl der M_n^* berechnet, die strukturell nicht identisch ist. Diese Zahl wird mit M_n^{**} bezeichnet.

Berechnung der Zahl M_n. An der 0_n^{n-2}-Stelle von (1) kann entweder x oder z eingesetzt werden. Das liefert zwei Möglichkeiten. Jede dieser beiden Möglichkeiten gibt wieder zwei, da an der 0_n^{n-3}-Stelle im ersten Falle jetzt z oder y, im zweiten Falle x oder y stehen können, also im ganzen $4 = 2^2$ Möglichkeiten. Fährt man auf diese Weise fort bis 0_n^1, erhält man 2^{n-2} Möglichkeiten, unter der Annahme, daß ein x an der 0_n^1-Stelle stehen könnte. Dies ist aber nach der Voraussetzung nicht der Fall, da gleiche Buchstaben nebeneinander nicht stehen dürfen. Von den 2^{n-2}-Möglichkeiten hat man also die Anzahl Möglichkeiten abzuziehen, die durch unser Verfahren ein x an die 0_n^1-Stelle setzen. Aber diese Anzahl ist ja eben gleich der Zahl M_{n-1} einer Packung $(n-1)$-ter Ordnung. D. h. es gilt

$$M_n = 2^{n-2} - M_{n-1},$$

und man erhält für M_n die Reihe

$$M_n = 2^{n-2} - 2^{n-3} + \cdots + (-1)^q 2^{n-q} + \cdots + (-1)^{n-1}.$$

Summiert man die Reihe, so erhält man

$$M_n = \tfrac{1}{3}(2^{n-1} + (-1)^n). \tag{2}$$

M_n wächst somit mit steigendem n über alle Grenzen.

Für $n = 2$ und $n = 3$ (jeweils gewöhnliche hexagonale und kubische dichteste Packung) erhält man in Übereinstimmung mit den kristallographischen Tatsachen nur je eine Möglichkeit. Die Formel (2) gilt auch für den Fall $n = 1$. Es wird nämlich dann $M_1 = 0$, und diese Aussage entspricht der kristallographischen Tatsache, daß eine dichtest gepackte Struktur (im Raume), wo die Elementarzelle nur eine einzige Schicht dichtest gepackter Kugeln enthält, geometrisch nicht möglich ist. Für $n = 4$ erhält man $M_4 = 5$. Das ist nicht in Übereinstimmung mit den kristallographischen Tatsachen, nach welchen $M_4 = 1$ sein sollte. Mit $n = 4$ hat man nämlich die von L. Pauling eingeführte „doppelte hexagonale dichteste Kugelpackung" als einzige Anordnungsmöglichkeit. Die M_n sind Zahlen, die jedem n zugeordnet sind, und die im allgemeinen einer Reduktion unterworfen werden müssen, um zu der wahren Zahl nichtidentischer Strukturen zu gelangen.

Berechnung der Zahl M_n^*. Unter den M_n Anordnungen n-ter Ordnung, die sich formal durch (1) bilden lassen, kann es im allgemeinen solche geben, die mit Strukturen von niedrigerer Ordnung identisch sind. Und zwar offenbar immer dann, wenn n keine Primzahl ist. Nehmen wir beispielsweise $n = 4$, so kann man aus (1) die Anordnung

$$xyxy$$

bilden. Diese Struktur ist aber mit der gewöhnlichen hexagonalen xy identisch, da sie in der [001]-Richtung xy als Periode enthält. Ganz allgemein kann man sagen: Wenn n die Zahl n_t als Teiler enthält, so gibt es unter den Anordnungen n-ter Ordnung eine Anzahl M_{n_t}, die Strukturen n_t-ter Ordnung als Periode enthalten und somit mit letzteren identisch sind. Wir nehmen an, daß n die eigentlichen positiven Teiler $n_1, n_2, \ldots, n_t$ enthält, was nach dem eben Gesagten bedeutet, daß die Anordnungen, die den Ordnungen $n_1, n_2, \ldots, n_t$ entsprechen, in den M_n-Anordnungen n-ter Ordnung enthalten sind. $M_{n_1}, M_{n_2}, \ldots, M_{n_t}$ müssen also sämtlich von M_n abgezogen werden, und man erhält zunächst als ein vorläufiges Resultat $\overline{M}_n^*$ anstatt M_n^*:

$$\overline{M}_n^* = M_n - (M_{n_1} + M_{n_2} + \cdots + M_{n_t}).$$

Jetzt kann aber der Fall eintreten, daß z. B. die Anordnungen M_{n_t} in einer oder mehreren der Anordnungen $M_{n_1}, M_{n_2}, \ldots, M_{n_{t-1}}$ schon enthalten sind. Das ist immer der Fall, wenn eine oder mehrere von den Zahlen $n_1, n_2, \ldots, n_{t-1}$ durch n_t teilbar sind. Wir nehmen an, daß s_t Glieder der Zahlen $n_1, n_2, \ldots, n_t$ die Zahl n_t als eigentlichen Teiler haben. Da aber

M_{n_t} von M_n nur einmal abzuziehen ist, muß in diesem Falle in obenstehender Formel für $\overline{M^*}$ das Glied M_{n_t} s_t-mal addiert werden. Diese Regel gilt natürlich auch für die Anordnungen $M_{n_1}, M_{n_2}, \ldots, M_{n_{t-1}}$, und als endgültiges Resultat erhält man

$$M_n^* = M_n + (s_1 - 1) M_{n_1} + (s_2 - 1) M_{n_2} + \cdots + (s_t - 1) M_{n_t}. \quad (3)$$

Um das Rechnungsverfahren durch ein Beispiel zu erläutern, soll hier M_{20}^* berechnet werden. Die Zahl 20 hat die eigentlichen positiven Teiler 10, 5, 4 und 2, d. h. $n_1 = 10$, $n_2 = 5$, $n_3 = 4$, $n_4 = 2$. Nun sind 10 und 4 teilbar durch 2, d. h. $s_4 = 2$. Keine der Zahlen 10, 5 und 2 ist teilbar durch 4, d. h. $s_3 = 0$. 10 ist teilbar durch 5, d. h. $s_2 = 1$. Keine der Zahlen 5, 4 und 2 ist durch 10 teilbar, d. h. $s_1 = 0$. Also

$$M_{20}^* = M_{20} - M_{10} - M_4 + M_2,$$

wo M_{20}, M_{10}, M_4, M_2 nach (2) zu berechnen sind.

Berechnung der Zahl M_n^{**}. Die Formel (3) gibt die Anzahl der Anordnungen an, die mit gegebenem n sich aus (1) bilden lassen und die jedenfalls mit Anordnungen niedrigerer Ordnung nicht identisch sind. Jetzt erhebt sich aber die Frage, ob die Anordnungen M_n^* jetzt auch wirklich alle strukturell verschieden sind. Nach ihrer Bildung aus (1) sind sie jedenfalls formal verschieden. Es wäre aber denkbar, daß einige der Anordnungen M_n^* mittels Translation oder Drehung des Koordinatensystems ineinander überführbar sind und sich somit als strukturell identische Anordnungen erweisen. Das ist auch immer der Fall. Die Elementarzelle einer Struktur n-ter Ordnung enthält ja n Kugeln, und ein beliebiges Zentrum dieser Kugeln kann als Ursprung des Koordinatensystems gewählt werden. Ist eine Struktur n-ter Ordnung gegeben, ist also zu erwarten, daß man im allgemeinen, unter Beibehaltung der Achsenrichtungen, durch Verlegung des Koordinatenanfangspunktes nach den $n-1$ übrigen Kugelzentren $n-1$ neue, formal verschiedene Anordnungen bilden kann. Um diese Verlegung des Koordinatenanfangspunktes mathematisch fassen zu können, bemerkt man folgendes: Irgendein Gitter der Form (1), das wir kurz mit (xzy) bezeichnen wollen, enthält eine bestimmte Anzahl von Gitterpunkten x, y und z. Wir nehmen an, daß (xzy) bzw. n_x, n_y und n_z Gitterpunkte von den Typen x, y und z enthält, wo also $n_x + n_y + n_z = n$. Durch zyklische Vertauschung von x, y, z geht (xzy) über in (yxz), welches dann n_y x-Punkte enthält. Nochmalige zyklische Vertauschung gibt (zyx), welches n_z x-Punkte enthält. Jeder dieser nx-Punkte kann nun als Koordinatenanfangspunkt gewählt werden, d. h. aus (xzy) erhält man $n-1$

neue, nur formal verschiedene Gitter. Die Gitter sind nämlich strukturell identisch, da die zyklischen Vertauschungen von xy und z nur bedeuten, daß unter Beibehaltung der Achsenrichtungen der Ursprung des Koordinatensystems (000) nach $(\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,0)$ bzw. $(\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,0)$ verlegt wird. Ein einfaches Beispiel wird diese Sachen erläutern. Wir nehmen $n = 5$. Da 5 eine Primzahl ist, wird nach (3) $M_5^* = M_5$. Nach (2) ist $M_5 = 5$. Aus (1) lassen sich also jedenfalls fünf formal verschiedene Anordnungen bilden. Wir greifen eine beliebige heraus. Beispielsweise

$$\underbrace{xzyzy}_{1} \cdot xzyzy.$$

Die Klammer gibt die Periode in der [001]-Richtung an. Zyklische Vertauschung gibt

$$\overbrace{\underbrace{yxzxz}_{3^*} \cdot yxzxz}^{2} \quad \text{und} \quad \overbrace{zyxyx \cdot \underbrace{zyxyx}_{4}}^{5}.$$

Die Anordnungen 1, 2, 4 und 5 sind also strukturell identisch. Die Anordnung 3^* steht scheinbar in einer Sonderstellung, denn sie läßt sich nicht aus (1) bilden, wo ja immer ein y an der Endstelle steht. Die fünfte und letzte Anordnung, die sich aus (1) bilden läßt, ist

$$\underbrace{xyzxy}_{5} \cdot xyzxy.$$

Bei dieser erkennt man, daß sie sich aus 3^* bilden läßt, wenn man unter Beibehaltung von x die y und z miteinander vertauscht. Das bedeutet aber nichts anderes, als daß 5 in 3^* überführt wird, wenn man eine Drehung des Koordinatensystems vom Betrag 60^0 um die [001]-Richtung vornimmt. Alle fünf Anordnungen sind somit strukturell identisch, und mit fünf Schichten kann man also nur eine einzige dichtest gepackte Struktur aufbauen.

Wenn die durch Translation und Drehung des Koordinatensystems gebildete Menge von n Anordnungen auch alle im Sinne von (1) formal verschieden sind, berechnet sich also die Zahl M_n^{**} aus M_n^* einfach durch Division mit n. Das ist aber nicht immer der Fall. Zwei verschiedene Fälle sind hier denkbar. Erstens kann eine Anordnung gegen Verlegung des Ursprungs invariant sein. Da die Verlegung des Ursprungs durch eine zyklische Vertauschung von xyz charakterisiert ist, kommt man offenbar zu Strukturen, die gegen diese Operation invariant sind, dann und nur dann,

wenn ihre Symbole (1) so beschaffen sind, daß sie aus drei Teilen bestehen, die durch zyklische Vertauschung von xyz ineinander überführbar sind. D. h. es handelt sich um Strukturen von den folgenden Typen:

$$\underbrace{x_n^0 \dots z_n^{m-1}}_{\text{I}}\ \underbrace{y_n^m \dots x_n^{2m-1}}_{\text{II}}\ \underbrace{z_n^{2m} \dots y_n^{3m-1}}_{\text{III}} \tag{a}$$

und

$$\underbrace{x_n^0 \dots x_n^{m-1}}_{\text{I}}\ \underbrace{z_n^m \dots z_n^{2m-1}}_{\text{III}}\ \underbrace{y_n^{2m} \dots y_n^{3m-1}}_{\text{II}}, \tag{b}$$

wo die Klammern andeuten sollen, daß I durch zyklische Vertauschung von xyz in II übergeht, und II in III. Die 0-Stellen, im Sinne von (1), sind einer einfacheren Schreibweise halber fortgelassen. Die Ordnungszahl n wird teilbar durch 3 und ist gleich $3m$ gesetzt. Schreibt man (a) kurz $(xz)\ (yx)\ (zy)$, so erkennt man sofort die zu erwartende Invarianz

$$\underbrace{(xz)\ (yx)\ (zy)}_{\mathfrak{a}} \cdot \underbrace{(xz)\ (yx)\ (zy)}_{\mathfrak{a}}.$$

Zyklische Vertauschung gibt:

$$\underbrace{(yx)\ (zy)\ (xz) \cdot (yx)\ (zy)}_{\mathfrak{a}}\ (xz).$$

Nochmalige zyklische Vertauschung gibt:

$$(zy)\ \underbrace{(xz)\ (yx) \cdot (zy)}_{\mathfrak{a}}\ (xz)\ (yx).$$

Die Verschiebung des Ursprungs hat also zur Folge, daß eine bestimmte Anordnung zweimal wiederholt wird. Statt einer Menge von $n = 3m$ formal verschiedener Anordnungen erhält man also eine Menge von $\frac{n}{3} = m$ strukturell gleichwertigen, aber formal verschiedenen Anordnungen. Für Strukturen vom Typus (b) gilt natürlich dieselbe Regel.

Das einfachste Beispiel einer Struktur vom Typus (a) bietet die kubische dichteste Packung xzy. Bei gegebenem n ist auch die Anzahl von Anordnungen (a) und (b) leicht abzählbar. Aus ihrer Bildungsweise aus (a) und (b) erhält man einfach für den Fall (a) eine Anzahl M_m. Für (b) ergibt sich $2\,M_{m-1}$. Beispielsweise wollen wir die Zahl M_9^{**} berechnen. Aus (2) erhält man $M_9 = 85$. Formel (3) ergibt $M_9^* = 84$. Die Anzahl der Anordnungen vom Typus (a) und (b) sind $2\,M_2 + M_3 = 3$. Also erhält man für die Zahl M_9^{**}

$$M_9^{**} = \frac{M_9^* - 2\,M_2 - M_3}{9} + \frac{2\,M_3 + M_3}{3} = 10.$$

Mit $n = 9$ kann man also 10 strukturell verschiedene, dichtest gepackte Strukturen aufbauen.

Wenn man die Verschiebung des Ursprungs nach den $n - 1$ Kugelzentren der Elementarzelle vornimmt, bilden sich aus einer bestimmten Anordnung $n - 1$ formal neue Anordnungen. Eine Ausnahme gibt es, wie eben gezeigt wurde, wenn n durch 3 teilbar ist.

Durch Verschiebung und Drehung des Koordinatensystems hat man also eine Gruppe von Transformationen, die einer Menge von n Anordnungen zugeordnet sind. Wenn n durch 3 teilbar ist, gibt es Ausnahmen, indem man bei Strukturen (a) und (b) Mengen von $n/3$ Anordnungen erhält. Im letzten Falle war eine Anordnung invariant gegen Verschiebung des Ursprungs. Jetzt erhebt sich aber die Frage, ob eine Anordnung gegen Drehung des Koordinatensystems, oder gegen Drehung und gleichzeitige Verschiebung des Koordinatensystems invariant sein kann. Invarianz gegen eine einfache Drehung ist nicht möglich, denn eine Struktur vom Typus (1), die wir kurz mit (xzy) bezeichnen wollen, geht durch Drehung in (xyz) über, die formal verschieden sind, weil y und z vertauscht sind. Invarianz gegen die zusammengesetzte Operation Drehung + Verschiebung ist aber denkbar. Da eine Drehung (xzy) durch Vertauschung von y und z in (xyz) überführt, kommt man offenbar zu Strukturen, die gegen die zusammengesetzte Operation Drehung + Verschiebung invariant sind, wenn ihre Symbole (1) so beschaffen sind, daß sie aus zwei Teilen bestehen, die durch Vertauschung von y und z ineinander überführbar sind. D. h. es handelt sich um Strukturen von dem folgenden Typus:

$$\underbrace{x_n^0 \dots z_n^{m-1}}_{\text{I}} \underbrace{x_n^m \dots y_n^{2m-1}}_{\text{II}}, \qquad \text{(c)}$$

wo die Klammern andeuten sollen, daß I durch Vertauschung von y und z in II überführt wird. Die Ordnungszahl n wird durch 2 teilbar und ist gleich $2m$ gesetzt. Schreibt man (c) kurz $(xz)\ (xy)$, erkennt man sofort die zu erwartende Invarianz.

$$\underbrace{(xz)\ \overbrace{(xy)}^{c'}}_{c} \cdot (xz)\ (xy).$$

Durch Verschiebung des Ursprungs geht (c) in (c') über, die wieder durch Vertauschung von y und z in c übergeht. Da die Struktur (c) aus zwei Teilen besteht, die durch Vertauschung von y und z ineinander überführbar

sind, kann man aus (c) durch zyklische Vertauschung von xyz nur die beiden folgenden neuen Anordnungen erhalten:

$$\underset{\text{I}\quad\text{II}}{\text{d)}\ (xx)\ (yy)}, \qquad \underset{\text{I}\quad\text{II}}{\text{e)}\ (xy)\ (zy)}.$$

Die Struktur (d) ist dadurch charakterisiert, daß I mittels Vertauschung von x und y in II übergeht. Für (e) gilt, daß I mittels Vertauschung von x und z in II übergeht. Da (c) durch Verschiebung des Ursprungs in (c′) übergeht, erhält man aus (c) durch zyklische Vertauschung von xyz auch zugleich die Anordnungen

$$\text{(d′)}\ (xx)\ (zz), \qquad \text{(e′)}\ (xz)\ (yz)$$

die also durch Drehung des Koordinatensystems in (d) bzw. (e) überführbar sind.

Verschiebung des Ursprungs und gleichzeitige Drehung des Koordinatensystems hat also in diesem Falle zur Folge, daß eine bestimmte Anordnung einmal wiederholt wird. Statt einer Menge von $n = 2m$ formal verschiedener Anordnungen erhält man also eine Menge von $m = \frac{n}{2}$ strukturell gleichwertige, aber formal verschiedene Anordnungen. Das einfachste Beispiel einer Struktur vom Typus (c) bietet die gewöhnliche hexagonale Packung xy. Bei gegebenem n sind auch die Anzahl von Anordnungen (c), (d) und (e) leicht abzählbar. Aus ihrer Bildungsweise erhält man für den Fall (c) und (d) in beiden Fällen eine Anzahl M_m. Für den Fall (e) ergibt sich $2\,M_{m-1}$.

Mittels der hier angeführten Invarianzbetrachtungen ist es jetzt möglich geworden, für beliebiges n die Anzahl nichtidentischer Strukturen zu berechnen. In der Tabelle 1 ist für die 15 ersten Ordnungen die Zahl M_n^{**} berechnet.

Tabelle 1.

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
M^{**} . .	0	1	1	1	1	2	3	6	10	18	31	59	105	189	365

Ist n eine Primzahl, so werden die Verhältnisse besonders einfach. Bezeichnet man wie üblich eine Primzahl mit p, hat man nach (3)

$$M_p = M_p^*,$$

und für M_p^{**} erhält man also

$$M_p^{**} = \frac{2^{p-1} - 1}{3\,p} \tag{4}$$

für alle $p > 3$. $p = 2$ und $p = 3$ bilden Ausnahmen, weil sie die einzigen Primzahlen sind, die durch 2 bzw. 3 teilbar sind. Nach den früher gemachten Überlegungen erhält man dann Mengen von $p/2$ bzw. $p/3$-Anordnungen.

Für $p = 2$ und 3 kann man also in Übereinstimmung mit den kristallographischen Tatsachen nur eine einzige dichtest gepackte Struktur aufbauen. Alle Strukturen, die man nach Formel (1) ganz formal aufbauen kann, sind dichtest gepackte. Da die Anzahl der Primzahlen eine unendliche ist, und die Anzahl nichtidentischer Strukturen für $p > 3$ sich nach (4) berechnen läßt, ist somit bewiesen worden, daß man eine unendliche Anzahl nichtidentischer dichtest gepackter Strukturen aufbauen kann. Mit wachsendem p wächst nämlich (4) über alle Grenzen. Nach (2) ist $\frac{2^{p-1}-1}{3}$ immer eine ganze Zahl. Daß $\frac{2^{p-1}-1}{3}$ auch tatsächlich für alle $p > 3$ durch p teilbar ist, folgt einfach aus dem Fermatschen Satz der Zahlentheorie.

Für die praktischen Strukturbestimmungen ist es wichtig zu wissen, welche Interferenzen für die einzelnen Ordnungen kennzeichnend sind; ich gebe daher einige Regeln für die Strukturamplitude als Funktion der Ordnungszahl n. Die Strukturamplitude einer Struktur n-ter Ordnung kann entsprechend der Formel (1) geschrieben werden:

$$S_n = \sum_{q=0}^{n-1} A_q e^{2\pi i \frac{q}{n} h_3}, \tag{5}$$

wo die Koeffizienten A_q der Reihe nur drei verschiedene Werte annehmen können, und zwar die dritten Einheitswurzeln. Die A_q sind nämlich entsprechend der Formel (1) und der üblichen Bildungsweise der Strukturamplitude entweder gleich

$$1, \quad e^{2\pi i \frac{2h_1 + h_2}{3}} \quad \text{oder} \quad e^{2\pi i \frac{h_1 + 2h_2}{3}}.$$

h_1, h_2, h_3 sind die Millerschen Indizes, die auf ein gewöhnliches hexagonales Koordinatensystem bezogen sind.

Es ist nämlich

$$e^{2\pi i \frac{2h_1 + h_2}{3}} = e^{2\pi i \frac{1}{3}},$$

wenn

$$2h_1 + h_2 \equiv 1 \pmod 3$$

$$e^{2\pi i \frac{2h_1 + h_2}{3}} = e^{-2\pi i \frac{1}{3}},$$

wenn

$$2h_1 + h_2 \equiv -1 \pmod 3$$

$$e^{2\pi i \frac{2h_1 + h_2}{3}} = 1,$$

wenn

$$2h_1 + h_2 \equiv 0 \pmod 3.$$

Weiter gilt für alle h_1 und h_2, wenn

$$2h_1 + h_2 \equiv 1 \pmod 3,$$

dann ist

$$h_1 + 2h_2 \equiv -1 \pmod 3,$$

und umgekehrt, wenn

$$2h_1 + h_2 \equiv -1 \pmod 3,$$

dann ist

$$h_1 + 2h_2 \equiv 1 \pmod 3.$$

Wenn

$$2h_1 + h_2 \equiv 0 \pmod 3,$$

dann ist auch

$$h_1 + 2h_2 \equiv 0 \pmod 3.$$

Es folgt also

$$e^{2\pi i \frac{2h_2 + h_2}{3}} = e^{-2\pi i \frac{h_1 + 2h_2}{3}},$$

oder die Koeffizienten A_q können nur die Werte 1, $e^{2\pi i \frac{1}{3}}$, $e^{-2\pi i \frac{1}{3}}$ annehmen, d. h. die drei Werte von $\sqrt[3]{1}$.

Es interessiert besonders zu untersuchen, ob Interferenzen, die für die gewöhnliche hexagonale dichteste Packung verboten sind, bei den Strukturen höherer Ordnungen auftreten können. Für $n = 2$ (gewöhnliche hexagonale Packung) wird

$$S_2 = 1 + e^{2\pi i \frac{2h_1 + h_2}{3}} \cdot e^{2\pi i \frac{h_3}{2}},$$

d. h. $S_2 = 0$, wenn $2h_1 + h_2 \equiv 0 \pmod 3$, und h_3 eine ungerade Zahl ist. Für die Strukturamplitude S_n der Kugelpackung n-ter Ordnung werden alle Koeffizienten A_q für $2h_1 + h_2 \equiv 0 \pmod 3$ in (5) gleich 1, und man erhält in diesem Falle

$$S_n = \sum_{q=0}^{n-1} e^{2\pi i \frac{q}{n} h_3}.$$

Summiert man die Reihe, ergibt sich:

$$S_n = \frac{e^{2\pi i h_3} - 1}{e^{2\pi i \frac{h_3}{n}} - 1},$$

d. h.

$$S_n = 0, \quad \text{wenn } e^{2\pi i \frac{h_3}{n}} - 1 \neq 0.$$

Ist $e^{2\pi i \frac{h_3}{n}} - 1 = 0$, d. h. $h_3 = n \cdot m$, wo m eine beliebige ganze Zahl ist, wird auch der Nenner im Ausdruck für S_n gleich Null, und S_n scheint unbestimmt zu sein. Dies bedeutet aber, daß in diesem Falle jedes Glied $e^{2\pi i \frac{q}{n} h_3}$ gleich 1 wird, und S_n erreicht seinen maximalen Wert $S_n = n$. Man hat also die folgende allgemeine Regel: Wenn $2h_1 + h_2 \equiv 0 \pmod 3$ und $h_3 \neq n \cdot m$, so sind alle Interferenzen $h_1 h_2 h_3$ ausgelöscht. Ist unter denselben Bedingungen $h_3 = n \cdot m$, so treten die Reflexe mit maximaler Intensität auf. n ist die Ordnungsnummer der Struktur, m ist eine beliebige ganze Zahl einschließlich Null. Man erkennt, daß für $n = 2$ sich die für S_2 schon gefundene Regel ergibt.

Wir untersuchen jetzt den Fall $2h_1 + h_2$, nicht teilbar durch 3, setzen aber voraus, daß $h_3 = n \cdot m$, wo m eine beliebige ganze Zahl ist. Dann werden alle

$$e^{2\pi i \frac{q}{n} h_3} = 1$$

und

$$S_n = \sum_{q=0}^{n-1} A_q = n_1 + n_2 e^{2\pi i \frac{1}{3}} + n_3 e^{-2\pi i \frac{1}{3}},$$

wo n_1, n_2, n_3 ganze positive Zahlen sind, deren Summe $n_1 + n_2 + n_3 = n$ ist. Die Bedingung $S_n = 0$ gibt $n_1 = n_2 = n_3 = \frac{n}{3}$, denn dann wird

$$S_n = \frac{n}{3}\left(1 + e^{2\pi i \frac{1}{3}} + e^{-2\pi i \frac{1}{3}}\right) = 0.$$

Da n_1, n_2, n_3 ganze Zahlen sind, muß n durch 3 teilbar sein.

Man hat also folgende Regel: Wenn n durch 3 teilbar ist, $h_3 = n \cdot m$ und $2h_1 + h_3$ nicht durch 3 teilbar ist, dann sind die Reflexe h_1, h_2, h_3 ausgelöscht.

In der Tabelle 2 ist angegeben, in welchen Raumgruppen die dichtesten Kugelpackungen im Sinne von (1) möglich sind. Es wurde derart vorgegangen: R sei irgendeine Raumgruppe und Σ sei die Summe der R *definierenden* Symmetrieelemente. Wenn sodann ein Ausdruck der Form (1) derart gewählt werden kann, daß er invariant gegenüber den Symmetrieoperationen Σ ist, so ist die betreffende Raumgruppe R möglich. Dabei ist zu beachten, daß die Invarianz des Ausdruckes (1) im allgemeinen an

Tabelle 2.

	Trigonales System.
Trigonal-pyramidal	C_3^1 invariant, $(C_3^2\ C_3^3\ C_3^4)$ variant
Trigonal-rhomboedrisch . .	C_{3i}^1 I, C_{3i}^2 variant
Ditrigonal-pyramidal . . .	C_{3v}^1 invariant, C_{3v}^4 III $(C_{3v}^2\ C_{3v}^3\ C_{3v}^5\ C_{3v}^6)$ variant
Trigonal-trapezoedrisch . .	D_3^1 II, D_3^2 I $(D_3^3\ D_3^4\ D_3^5\ D_3^6\ D_3^7)$ variant
Ditrigonal-skalenoedrisch .	D_{3d}^1 variant, D_3^2 II, III, D_{3d}^3 I $(D_{3d}^4\ D_{3d}^5\ D_{3d}^6)$ variant
Trigonal-bipyramidal . . .	C_{3h}^1 II
Ditrigonal-bipyramidal . .	D_{3h}^1 II, D_{3h}^2 variant, D_{3h}^3 I. II, D_{3h}^4 I, IV
	Hexagonales System.
Hexagonal-pyramidal . . .	$(C_6^1\ C_6^2\ C_6^3\ C_6^4\ C_6^5)$ variant, C_6^6 III
Dihexagonal-pyramidal . .	$(C_{6v}^1\ C_{6v}^2\ C_{6v}^3)$ variant, C_{6v}^4 III
Hexagonal-bipyramidal . .	C_{6h}^1 variant, C_{6h}^2 II, III
Hexagonal-trapezoedrisch .	$(D_6^1\ D_6^2\ D_6^3\ D_6^4\ D_6^5)$ variant, D_6^6 I, III
Dihexagonal-bipyramidal .	$(D_{6h}^1\ D_{6h}^2\ D_{6h}^3)$ variant, D_{6h}^4 I, IV

spezielle Bedingungen geknüpft ist, welche für jede Raumgruppe angebbar sind. Betrachten wir beispielsweise die Raumgruppe C_{3i}^1 (Bezeichnung der Raumgruppen wie in den Tabellen von Wyckoff). Wählt man den Koordinatenanfangspunkt in einem Symmetriezentrum auf einer dreizähligen Achse $\parallel$ [001], so sind die resultierenden Symmetrieelemente: dreizählige Achsen $\parallel$ [001] durch (000), $(\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,0)$, $(\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,0)$. Dazu kommen noch Symmetriezentren in (000), $(0\,0\,\frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}\,0\,0)$, $(0\,\frac{1}{2}\,0)$, $(\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0)$, $(0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2})$. Wird eine Punkttransformation durch einen Pfeil angedeutet, so ergeben die dreizähligen Achsen, auf den Ausdruck (1) angewandt, die folgenden Transformationen:

$$x_n^q \to x_n^q,\quad y_n^q \to y_n^q,\quad z_n^q \to z_n^q,$$

d. h. (1) ist gegenüber den dreizähligen Achsen ohne spezielle zusätzliche Bedingungen invariant. Die genannten Symmetriezentren ergeben folgende Transformationen:

$$x_q^p \to x_q^{-p},\quad y_q^p \to z_q^{-p},\quad z_q^p \to y_q^{-p},$$

d. h. (1) ist gegenüber den Symmetriezentren bedingt invariant. Die Raumgruppe C_{3i}^1 ist also möglich für alle dichteste Packungen, die so beschaffen sind, daß zu jedem Punkt x_q^p ein entsprechender x_q^{-p} vorhanden ist, zu jedem y_q^p ein z_q^{-p}. Ein Beispiel dafür ist die Struktur $xzyzy$. Eine analoge Untersuchung aller Raumgruppen des trigonalen und hexagonalen Systems

zeigt, daß eine Invarianz an die folgenden vier Transformationsbedingungen geknüpft ist:

$$x_q^p \to x_q^{-p}, \quad y_q^p \to z_q^{-p}, \quad z_q^p \to y_q^{-p}. \tag{I}$$

$$x_q^p \to x_q^{-p}, \quad y_q^p \to y_q^{-p}, \quad z_q^p \to z_q^{-p}. \tag{II}$$

$$x_q^p \to x_q^{\frac{q}{2}+p}, \quad y_q^p \to z_q^{\frac{q}{2}+p}, \quad z_q^p \to y_q^{\frac{q}{2}+p}. \tag{III}$$

$$x_q^p \to x_q^{\frac{q}{2}-p}, \quad y_q^p \to y_q^{\frac{q}{2}-p}, \quad z_q^p \to z_q^{\frac{q}{2}-p}. \tag{IV}$$

In der Tabelle 2 beziehen sich die Zahlen (I), (II), (III), (IV) auf die obenstehenden Transformationsbedingungen. Variant bedeutet, daß die Raumgruppe nicht möglich ist. (I), (II) bedeutet beispielsweise, daß (1) gleichzeitig die Bedingungen (I) und (II) erfüllen muß. Invariant bedeutet, daß die Raumgruppe für alle dichtest gepackte Strukturen möglich ist.

Göttingen, Juli 1932.

Zur Druckabhängigkeit der Ionisation durch Ultrastrahlung.

Von **Bernhard Groß** in Stuttgart.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 6. August 1932.)

Es wird unter Berücksichtigung der Druckabhängigkeit der Ionenkonstanten und unter Einbeziehung der allgemeinen räumlichen Wiedervereinigung auf Grund der Jaffé'schen Theorie eine Gleichung für den Verlauf des Ionisationsstromes bei hohen Drucken angegeben. Die Übereinstimmung mit der Erfahrung erscheint befriedigend.

Einleitung. Bei den Intensitätsmessungen der Ultrastrahlung werden zur Erhöhung der Genauigkeit in steigendem Maße Hochdruckionisationskammern verwendet. Solange man annimmt, daß die Reichweite der ionisierenden Korpuskeln (primärer oder sekundärer Natur) groß ist gegen die Kammerdimensionen, sollte man eine linear mit dem Druck gehende Zunahme des Ionisationsstromes erwarten. Übereinstimmend finden jedoch alle Beobachter[1]), daß die Ionisation schon bei relativ geringen Druckzunahmen langsamer als der Druck ansteigt. Bezüglich der Erklärung dieses Verhaltens herrscht zurzeit noch gar keine Übereinstimmung. So hat u. a. Broxon[2]) die schon früher ausgesprochene Theorie weiterverfolgt, daß die Ionisationswirkung der Strahlung von Sekundärstrahlen herrührt, die im Wandmaterial ausgelöst werden, und deren Reichweiten bei höheren Drucken immer mehr innerhalb der Kammerdimensionen liegen, so daß trotz Druckvermehrung der Strom nicht weiter ansteigt. Von A. H. Compton[3]) ist die Bragg-Kleemansche Theorie einer Initialrekombination[4]) herangezogen und mathematisch diskutiert worden. Sie spielte schon früher bei der Diskussion des Sättigungsdefizits bei α-Strahlenionisation eine Rolle. Diese anfängliche Wiedervereinigung soll durch Druckerhöhung in erheblichem Maße begünstigt werden und nach Compton[5]) auch die Anomalitäten bei der Stromdruckkurve der Ultrastrahlung erklären. Auf

---

[1]) Z. B. E. G. Steinke, ZS. f. Phys. **48**, 647, 1928; G. Hoffmann, ebenda **69**, 703, 1931; R. A. Millikan u. I. S. Bowen, Nat. **128**, 582, 1931.

[2]) I. W. Broxon, Phys. Rev. **37**, 1920, 1931.

[3]) A. H. Compton, R. D. Bennett u. J. C. Stearns, Phys. Rev. **38**, 1565, 1931; **39**, 873, 1932; auch R. A. Millikan u. I. S. Bowen, l. c.

[4]) W. H. Bragg u. R. D. Kleeman, Phil. Mag. **11**, 466, 1906; R. D. Kleeman, ebenda **12**, 273, 1906.

[5]) A. H. Compton, l. c.

den Mangel an Sättigung ist neuerdings auch von Steinke[1]) hingewiesen worden, ohne daß allerdings die Diskussion ein qualitatives Stadium überschritten hätte.

Messungen über den Temperatureinfluß auf die Ionisation, die ich auf Anregung von Herrn Professor Regener ausführte, und über die noch berichtet werden wird, haben mir Veranlassung gegeben, zu untersuchen, welche Faktoren den Mangel an Sättigung erklären können.

Um das Resultat vorwegzunehmen, so finden wir, daß der Einfluß einer Initialrekombination, wenn überhaupt vorhanden, von sehr untergeordneter Bedeutung ist, und daß die beobachtete merkwürdige Druckabhängigkeit der Ionisation in erster Linie durch folgende Faktoren zu erklären ist:

a) Durch die Wirkung des Druckes auf die Ionenkonstanten, die ihrerseits die Sättigung bedingen.

b) Durch die starke Zunahme, die auch bei Ultra- bzw. γ-Strahlung die Kolonnenionisation bei hohen Drucken gemäß der Jaffé schen Theorie erfährt.

1. Die Druckabhängigkeit der Ionenkonstanten. Um in die Gleichung der Stromspannungskurve den Druck als Parameter einführen zu können, muß zunächst die Druckabhängigkeit der Ionenkonstanten bekannt sein. Leider ist das vorliegende Material insbesondere bei extrem hohen Drucken sehr gering.

Am weitesten erstrecken sich die Messungen für die Beweglichkeiten (u_+ u_-). Für diese ist bis 180 Atm. die Beziehung

$$u = \frac{\text{const}}{p} \tag{1}$$

als gültig festgestellt[2]). Die sehr geringen Abweichungen verlaufen in dem Sinn, daß u etwas weniger rasch abnimmt als c/p.

Was den Diffusionskoeffizienten D betrifft, so folgt aus der bekannten Townsendschen Beziehung[3]), daß der Ausdruck u/D vom Druck unabhängig ist. Daraus ergibt sich für D der Verlauf

$$D = \frac{\text{const}}{p}. \tag{2}$$

Während die obigen Beziehungen als recht gesichert gelten können, besteht über den Verlauf des Rekombinationskoeffizienten α weitgehend

[1]) E. G. Steinke u. H. Schindler, Die Naturwissensch. **20**, 15, 1932.
[2]) Handb. d. Phys. XXII. Art. Przibram, S. 325.
[3]) Art. Przibram, l. c., S. 363.

Unsicherheit; Messungen bei mehr als 3 Atm. sind nicht bekannt. Nach Langevin[1]) folgt, daß oberhalb von etwa 8 Atm. α/u konstant wird. Für α ergibt sich hieraus wieder

$$\alpha = \frac{\text{const}}{p}. \tag{3}$$

Ähnlich schließt auch Jaffé bei der Diskussion seiner Messungen mit α-Strahlen, daß der Rekombinationskoeffizient mit dem Druck abnimmt[2]).

2. Die Kolonnenionisation. Die Verhältnisse bei Ionisation in Kolonnen lassen sich auf Grund der Jaffé schen Theorie behandeln. Jaffé hat in seinen Formeln sowohl den Fall, daß Feld und Kolonne einen beliebigen Winkel bilden[3]), wie neuerdings auch die gegenseitige Wechselwirkung der Kolonnen[4]) berücksichtigt. Eine exakte Behandlung müßte sich hierauf gründen; aber im Hinblick auf die erwähnte Unsicherheit, die bezüglich der Druckabhängigkeit der eingehenden Faktoren herrscht, und wegen der rechnerischen Schwierigkeiten, die bei Gebrauch der allgemeinsten Gleichungen auftreten, versuchen wir mit folgenden vereinfachenden Annahmen auszukommen:

a) Die gegenseitige Wechselwirkung der Kolonnen ist gering. Bei der geringen Intensität der Ultrastrahlung ist diese Annahme sicher zulässig. Dann ist es aber erlaubt, die Rekombination innerhalb der Kolonnen und die allgemeine räumliche Rekombination wenigstens formal getrennt zu behandeln.

b) Für die Auflösung der Ionenkolonne ist hauptsächlich nur die Feldkomponente senkrecht zur Kolonnenachse wirksam[5]).

Ist N_0 die spezifische Ionisation des einzelnen Strahles, b der Kolonnenparameter (bis auf einen konstanten Faktor gleich dem mittleren Radius r_0 der Kolonne im Moment ihres Entstehens), E die Feldstärke, J_s der Sättigungsstrom, und setzt man

$$z = \frac{b^2 u^2 E^2}{2 D^3}, \tag{4}$$

so ist nach Jaffé bei Orthogonalität zwischen Feld und Kolonne

$$J = J_s \frac{1}{1 + \frac{\alpha N_0}{8 \pi D} \sqrt{\frac{\pi}{z}}\, S(z)}, \tag{5}$$

---

[1]) Art. Przibram, l. c., S. 364.
[2]) G. Jaffé, Phys. ZS. **30**, 849, 1929.
[3]) G. Jaffé, Ann. d. Phys. **42**, 303, 1913.
[4]) G. Jaffé, ebenda **1**, 977, 1929.
[5]) Vgl. hierzu G. Jaffé, Phys. ZS. **30**, 853, 1929.

$S(z)$ ist definiert als

$$S(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{e^{-s}\, ds}{\sqrt{s\left(1 + \frac{s}{z}\right)}}. \tag{6}$$

Allgemein besteht die Identität[1])

$$S(z) = \sqrt{\frac{z}{\pi}}\, e^{\frac{z}{2}}\, \frac{i\pi}{2}\, H_0^{(1)}\left(\frac{iz}{2}\right). \tag{7}$$

$H_0^{(1)}$ ist eine Hankelsche Funktion nullter Ordnung. Wie sich zeigt, lassen sich die experimentellen Kurven am besten bei Annahme eines ziemlich kleinen Wertes von z darstellen. In diesem Fall gilt

$$\left.\begin{aligned} \frac{i\pi}{2} H_0^{(1)}\left(\frac{iz}{2}\right) &= \ln \frac{4}{\gamma z} \\ e^{z/2} &= 1, \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

γ ist die Eulersche Konstante 1,7811. Auf Grund von (7) und (8) schreibt sich nun Gleichung (5)

$$J = J_s \frac{1}{1 + \frac{\alpha N_0}{8\pi D} \ln \frac{4}{\gamma z}}. \tag{9}$$

Wir müssen nunmehr den Druck als Parameter einführen. Mit unserer Annahme, daß Initialrekombination nicht stattfindet, wird

$$J_s = \text{const} \cdot p, \tag{10}$$

$$N_0 = \text{const} \cdot p, \tag{11}$$

$$b = \frac{\text{const}}{p}. \tag{12}$$

Letzteres drückt aus, daß der anfängliche Durchmesser der Kolonne abnimmt wie $1/p$.

Führt man (1), (2), (3), (4), (10), (11), (12) in Gleichung (9) ein, so folgt als Stromdruckkurve

$$J = c_1 p \frac{1}{1 + c_2 p \log \frac{c_3 p}{E}}. \tag{13}$$

Die Konstanten c sind aus den Messungen zu bestimmen.

[1]) Über mathematische Hilfsmittel vgl. die Jafféschen Arbeiten.

3. Die räumliche Wiedervereinigung. Der Strom nach Gleichung (13) entspricht der Zahl der Ionen, die der Wiedervereinigung in der Kolonne entrinnen. Ist die Spannung nicht hinreichend groß, so ist der wirklich gemessene Strom i noch kleiner, denn diese Ionen gelangen nicht alle an die Elektroden. Ein Teil geht vielmehr infolge der allgemeinen räumlichen Wiedervereinigung für den Stromtransport verloren. Man kann dies dadurch berücksichtigen, daß man formal die Gleichungen für das Problem homogener Volumenionisation integriert, wobei aber statt der wirklichen Ionisierungsstärke jeweils die Zahl $q(E)$ der Ionen einzuführen ist, die nach (13) den Kolonnen entrinnen. Diese Zahl ist spannungsabhängig. Ist e die Elementarladung, R das ionisierte Volumen, so ist also

$$q(E) = \frac{J(E)}{e\,R}. \tag{14}$$

Die Gleichung der Ionenbilanz lautet dann

$$q(\mathfrak{E}) - \alpha\, n_1\, n_2 = \operatorname{div}(u_+\, n_1\, \mathfrak{E}) = -\operatorname{div}(u_-\, n_2\, \mathfrak{E}). \tag{15}$$

wozu noch die bekannten Gleichungen für den Strom und für das Feld treten. Eine exakte Behandlung erscheint wegen der Spannungsabhängigkeit von $q(E)$ hoffnungslos. Bedenkt man aber, daß diese nach (13) nur logarithmisch ist, $q(E)$ also mit E nur außerordentlich langsam veränderlich ist, so kann man die Integrale, die für (15) unter der Bedingung $q = \text{const}$ vorliegen, übernehmen und der Kolonnenionisation nachträglich dadurch Rechnung tragen, daß man für den in die Gleichungen eingehenden Sättigungsstrom nicht den wahren Sattwert J_s des Stromes einführt, sondern den sich nach (13) ergebenden Wert. Der näherungsweisen Behandlung entspricht es, daß wir nicht die exakten Seeligerschen Integrale[1]) benutzen, sondern eine bequeme von Greinacher[2]) gegebene Form:

$$i = i_s\left(1 - e^{-\frac{E}{W i_s}}\right), \tag{16}$$

$1/W$ ist dabei der Ohmsche Leitwert des Gefäßes. Er ist

$$\frac{1}{W} = \text{const}\, e\,(u_+ + u_-)\sqrt{\frac{q}{\alpha}}. \tag{17}$$

Führt man nunmehr für den Sättigungsstrom i_s den Wert J nach Gleichung (13) ein, sowie $q(E)$ nach Gleichung (14), so folgt

$$i = J\left(1 - e^{-c\frac{u}{\sqrt{\alpha}}\frac{E}{\sqrt{J}}}\right). \tag{18}$$

---

[1]) R. Seeliger, Ann. d. Phys. **33**, 319, 1910.
[2]) H. Greinacher, ebenda **37**, 561, 1912.

Wird auch hier der Druck als Parameter eingeführt, so folgen nunmehr unsere endgültigen Formeln

$$\left.\begin{aligned} i &= J\left(1 - e^{-c_4 \frac{E}{\sqrt{p\,J}}}\right), \\ J &= c_1 p \frac{1}{1 + c_2 p \log \frac{c_3 p}{E}}. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Diese Gleichungen sollen für jeden Wert des Druckes und der Spannung den gemessenen Strom geben.

4. Vergleich mit der Erfahrung. Um die Annahmen der Theorie zu prüfen, benötigt man vor allem Messungen, bei denen auch die Spannung wesentlich variiert ist. Denn im Gegensatz zur Comptonschen Theorie der Initialrekombination ist nach obigem eine Spannungsabhängigkeit der Stromkurven vorhanden. Leider liegen bei der Ultrastrahlung solche Messungen noch nicht ausreichend vor. Wohl aber hat Erikson schon 1908 bei Ra-γ-Strahlung mit einer Ionisationskammer mit konzentrischen Zylinderelektroden von 0,8 cm Abstand Stromdruckkurven bis 400 Atm. aufgenommen[1]) und dabei die Spannung in weitem Bereich (zwischen 8 und 2500 Volt) variiert. Die bisher vorliegenden Beobachtungen[2]) zeigen aber für Ultra- und γ-Strahlung merklich die gleiche Druckabhängigkeit. Dies ist auch zu erwarten, denn die spezifische Ionisation der Strahlen unterscheidet sich jedenfalls nur wenig[3]). Für den Vergleich mit unserer Rechnung sind die Eriksonschen Kurven in Fig. 1a noch einmal wiedergegeben[4]). Sie verdienen sicher eine größere Beachtung, als sie gefunden haben. Man bemerkt insbesondere die auch bei sehr hohen Feldern noch vorhandene Spannungsabhängigkeit [die sich übrigens auch in kürzlich veröffentlichten Kurven von Sievert[5]) findet] und den immer eintretenden Abfall des Stromes, der bei hohen Spannungen allerdings erst bei recht extremen Drucken einsetzt (bei Ultrastrahlung unseres Wissens noch nicht gemessen). Fig. 1b gibt die nach (19) berechneten Kurven. Statt der

[1]) H. A. Erikson, Phys. Rev. **27**, 473, 1908. Neue Messungen von I. S. Bowen, Phys. Rev. **41**, 24, 1932, erstrecken sich nur bis 93 Atm.

[2]) G. Hoffmann u. F. Lindholm, Gerlands Beitr. z. Geophys. **22**, 23, 1928; E. G. Steinke, Die Naturwissensch. **20**, 15, 1932; R. A. Millikan u. I. S. Bowen, l. c.; A. H. Compton, R. D. Bennett u. J. C. Stearns, l. c.

[3]) Zur spezifischen Ionisation der Ultrastrahlung: W. Kohlhörster u. L. Tuwim, ZS. f. Phys. **73**, 130, 1932; Gordon L. Locher, Phys. Rev. **39**, 883, 1932.

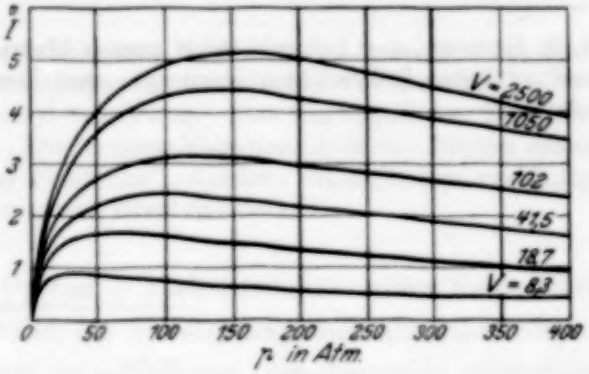
[4]) Statt der Eriksonschen willkürlichen Stromeinheiten sind andere eingeführt.

[5]) Sievert, Nature **129**, 792, 1932.

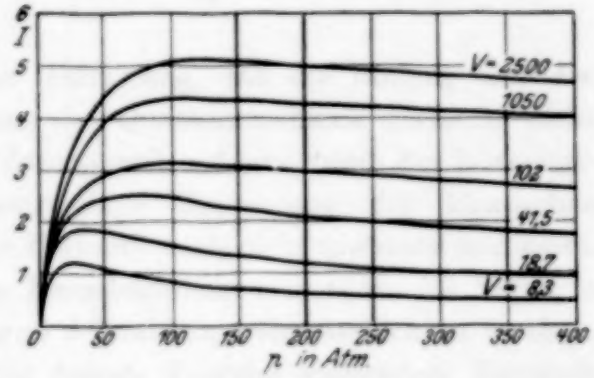
Feldstärke E ist dabei die Spannung V eingeführt und der Proportionalitätsfaktor in die Konstanten c_3 bzw. c_4 gezogen. Die zugrunde gelegten Werte der Konstanten sind

$$c_1 = 1{,}98 \cdot 10^{-1} \quad c_2 = 1{,}75 \cdot 10^{-2} \quad c_3 = 1{,}20 \cdot 10^{3} \quad c_4 = 7{,}70 \cdot 10^{-1}.$$

Man sieht, daß der charakteristische Verlauf der Kurven, insbesondere auch ihre Spannungsabhängigkeit, völlig wiedergegeben wird. Es ist zu bemerken, daß das die allgemeine räumliche Rekombination gebende Glied bei den Kurven für 2500 und 1050 Volt keinen Beitrag liefert, bei den Kurven für niedere Spannungen jedoch vorherrscht. Aus der Übereinstimmung glauben wir schließen zu dürfen, daß die Annahmen, die wir zugrundegelegt haben, in erster Annäherung zutreffen.



a



b

Fig. 1.

Der näherungsweise Charakter der Rechnung muß sich in den Abweichungen zeigen. Insbesondere ist eine, wenn auch geringe Sekundärstrahlung der Wände vorhanden, für deren Existenz der Verlauf der Charakteristiken, die Erikson gibt, einen sicheren Hinweis bietet. Der Einfluß der Diffusion nach den Wänden ist schwer übersehbar. Man muß ferner auch die Raumladungen berücksichtigen, die sich bei dem ersten Anstieg des Stromes ausbilden und die die Abweichung von der Linearität im ersten Teil der Kurven verstärken.

5. Abhängigkeit von der Intensität der Strahlung. Wie aus den Formeln zu ersehen ist, ist die Stärke der Kolonnenrekombination unabhängig von der Intensität der Strahlung[1]), solange nicht die Zahl der Kolonnen so groß

[1]) Den sich hieraus ergebenden Schluß, daß bei Änderungen der Strahlungsintensität der gemessene Strom proportional mit dieser geht, sieht

wird, daß eine starke gegenseitige Durchdringung und Wechselwirkung stattfindet. Für alle vergleichenden Intensitätsmessungen der Ultrastrahlung ist dieser Punkt von wesentlicher Bedeutung.

Herrn Professor Regener bin ich für wertvolle Anregungen und Beihilfe zu großem Dank verpflichtet. Ebenso danke ich Herrn Dr. Lenz.

Stuttgart, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, 8. August 1932.

I. S. Bowen, l. c., durch seine neuen Messungen bestätigt, die Extrapolation auf extreme Intensitätsänderungen und Drucke muß natürlich dahingestellt bleiben.

Ein wellenmechanisch-klassisches Bild des Neutrons.

Von **Hans K. Kudar** in Berlin.

(Eingegangen am 26. August 1932.)

Die Möglichkeit eines klassisch-relativistischen Modells wird gezeigt: eine nur qualitative Anwendung der Wellenmechanik führt zum Verständnis einer paradoxen Eigenschaft der primären β-Strahlung. Das Versagen des Energiesatzes wird aber nicht diskutiert. Die vorgeschlagenen Ansätze führen noch nicht zu einer „Wellenmechanik des Neutrons", sondern ermöglichen vorläufig die Diskussion eines Ersatzmodells.

Seitdem die Existenz der aus Proton + Elektron bestehenden Neutronen als empirisch erwiesen gilt, erscheint die Vorstellung, daß alle Elektronen der Atomkerne in Neutronen (bzw. in α-Teilchen, die ihrerseits wiederum aus Protonen und Neutronen bestehen) aufgenommen sind, durchaus zwingend.

Allgemein begegnet man der Auffassung, daß die Bildung und der Zerfall der Neutronen im Rahmen der Quantenmechanik vorläufig nicht diskutierbar sind, da die heutige Atomphysik auf eine durch das Wirkungsquantum bedingte korrespondenzmäßige Umdeutung der klassischen Mechanik zurückgeht und so ihrer Herkunft nach nicht imstande sein kann, die paradoxen Eigenschaften der Kernelektronen (vor allem das Versagen des Energiesatzes bei der primären β-Strahlung) verständlich zu machen. Das für klassische Begriffe völlig fremde Postulat stationärer Zustände war der Wendepunkt auf dem Wege von der makroskopischen in die atomare Physik. Bei der konsequenten Weiterführung der Bohrschen Theorie bis zur Anwendung der Diracschen Gleichungen auf das Wasserstoffatom finden wir aber keinen Platz für das Neutron[1]). Damit stehen wir aber am Scheidewege: Entweder verzichten wir vorläufig auf jeglichen Versuch,

---

[1]) Die früher vielfach geäußerte Vermutung, daß der Spin mit Kernbaukräften zusammenhängen sollte, hat nach der Zurückführung des Spins auf das Relativitätsprinzip viel von ihrer Bedeutung verloren. Der Spin ist keineswegs eine so immanente Eigenschaft der Elementarteilchen wie die Coulombsche Wechselwirkung. Theoretisch folgt, daß der Spin in der Nähe der Lichtgeschwindigkeit verschwindet, und empirisch steht fest, daß die Kernelektronen spinfrei sind.

die Existenz des Neutrons zu verstehen und erwarten wir die Lösung des Neutronproblems (zusammen mit der Aufklärung der theoretischen Schwierigkeiten, die mit der Elektrodynamik und — bei strahlungslosen Prozessen — mit dem Relativitätsprinzip verbunden sind) von einer im wesentlichen deduktiv zu gewinnenden korrekten Quantenelektrodynamik; oder aber wir versuchen aus der Existenz des Neutrons ein neues Postulat abzuleiten und dieses Postulat den klassischen und quantenmechanischen Vorstellungen provisorisch aufzuzwingen — wie etwa in der Bohrschen Theorie eine provisorische Synthese aus klassischer Mechanik und Quantenbedingung sinnvoll war.

Der erste Weg, d. h. die Hoffnung auf die inneren, deduktiven Entwicklungsmöglichkeiten der Theorie, scheint einer bevorzugten Auffassung zu entsprechen. Das Ziel dieser Betrachtungen ist aber, darauf hinzuweisen, daß der zweite Weg, also eine Art „Wellenmechanik des Neutrons", doch gewisse Chancen haben dürfte.

Die erste Frage ist, ob sich irgendein klassisches Bild des Neutrons finden läßt. In einer einigermaßen annehmbaren klassischen Vorstellung würde dem Neutron ein (im mechanischen Sinne) stationärer Zustand entsprechen, wobei der gegenseitige Abstand des Elektrons und Protons verschwindend klein sein muß. Ist ein solcher klassisch-mechanischer Zustand möglich, wenn man nur die Coulombsche Wechselwirkung annimmt und gar keine unbekannte Kräfte zu Hilfe ruft? Die Antwort ergibt sich aus der Betrachtung der relativistischen Kreisbahnen im Coulombfeld. Bei Berücksichtigung des Relativitätsprinzips kann sich das Elektron auf beliebig kleinen Kreisbahnen stationär bewegen, während alle anderen relativistischen Bahnen in der Nähe des Protons in Spiralbahnen entarten und mit Sturz in das Proton enden. Für die kinetische Energie (E_{kin}) und Gesamtenergie (E) der relativistischen Kreisbewegung findet man den Zusammenhang

$$E_{\text{kin}}\,\mathsf{E} = m^2 c^4. \tag{1}$$

Zum Radius $r \to 0$ gehört die Geschwindigkeit $v \to c$ (der Drehimpuls $\to e^2/c$) und verschwindet die Gesamtenergie. Es gibt also in der relativistischen Mechanik von Elektron—Proton einen Grenzfall, wo das Elektron sich auf einer unendlich kleinen Kreisbahn mit der Lichtgeschwindigkeit bewegt und seine Gesamtenergie verschwindet. Für das Weitere versuchen wir diesen Grenzfall als das klassisch-mechanische Bild des Neutrons zu betrachten. (Der Grenzwert e^2/c des klassischen Drehimpulses soll uns vorläufig keine Sorgen machen.)

Das so gewonnene klassisch-relativistische Neutronmodell können wir dann in qualitativer Hinsicht mit wellenmechanischen Vorstellungen ergänzen. Strenggenommen wäre es nötig, diesen Zustand des Elektrons mit verschwindender Energie wellenmechanisch zu formulieren. Dabei muß also die Forderung entscheidend sein, daß die Wellengleichung des Neutrons aus einer wellenmechanischen Umdeutung der unendlich kleinen relativistischen Kreisbahnen hervorgehen soll. (Die Bedingung: nur relativistische Kreisbahn, ist ebenso wichtig, wie etwa beim Rotator die Bedingung des konstanten Trägheitsmomentes.) Auf die Diskussion der naheliegenden Schwierigkeiten einer strengen wellenmechanischen Umdeutung werden wir hier nicht eingehen. Statt dessen wollen wir uns vorläufig mit einer qualitativen Betrachtung begnügen und eine Anwendung wellenmechanischer Gesichtspunkte auf das Problem des Zerfalls der Neutronen versuchen.

Der Zerfall der Neutronen erscheint in der Natur als primäre β-Strahlung. Es ist bekannt, daß die empirischen Gesetzmäßigkeiten der primären β-Strahlung eine große Schwierigkeit für das Prinzip der Erhaltung der Energie bedeuten; andererseits ist es sehr paradox, daß die unbestimmte Zerfallsenergie der β-Teilchen mit scharf definierter Zerfallswahrscheinlichkeit verknüpft ist. Die Frage, warum der Zerfallsprozeß des Neutrons in energetischer Hinsicht nicht „bilanzfähig" sei, müssen wir bei diesen Betrachtungen unberührt lassen. Dagegen erscheint das Paradoxon: kontinuierliche Zerfallsenergie mit scharfer Zerfallswahrscheinlichkeit, durchaus verständlich, wenn man wellenmechanische Begriffe zur Beschreibung des Zerfalls der Neutronen heranzieht. Zu diesem Zweck betrachten wir das Neutron als Bestandteil eines Atomkerns. So steht das Neutronelektron unter der Wirkung eines äußeren elektrostatischen Feldes, herrührend von den positiven Ladungen im Kern; diese Coulombschen Anziehungskräfte suchen das Neutronelektron von seinem Proton zu entfernen, wenn die Ladungsverteilung um das Neutron nicht gerade kugelsymmetrisch ist. Aber eine solche spezielle Vorstellung ist gar nicht nötig, es genügt anzunehmen, daß das Elektron des Neutrons in den schweren Kernen eine äußere (d. h. von anderen Kernbestandteilen herrührende) Störung erfährt, welche dem Vorzeichen nach im Bezugssystem des Neutrons als „Abstoßungskraft" erscheint[1]). Bei dieser Störung ist die Hamiltonfunktion des Neutronelektrons:

$$H = \mathsf{E} + (\text{Abstoßung}), \tag{2}$$

[1]) Vgl. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **77**, 1, 1932, § 3, S. 6.

wobei E die ungestörte Energie bedeutet. Eine wellenmechanische Umdeutung der eingeführten Zwangsbedingung von relativistischen Kreisbahnen ergibt sich aus (1)[1]):

$$\mathsf{E} = \frac{mc^2}{\sqrt{1 + \frac{p^2}{m^2 c^2}}}. \tag{3}$$

So kann man (2) in der Form ansetzen:

$$\frac{m^2 c^4}{H} = mc^2 \sqrt{1 + \frac{p^2}{m^2 c^2}} + (\text{Anziehung}). \tag{4}$$

Für das ungestörte Neutronelektron wäre eigentlich Limes $\mathsf{E} \to 0$ notwendig. Kümmern wir uns nicht um diese Schwierigkeit, so zeigt (3) für die Energie des ungestörten Elektrons im Neutron das kontinuierliche Spektrum $|\mathsf{E}| \leqq mc^2$; einen physikalischen Sinn kann aber nur $\mathsf{E} = 0$ haben.

Es ist bekannt, daß eine auf

$$H' = mc^2 \sqrt{1 + \frac{p^2}{m^2 c^2}} + (\text{Anziehung}) \tag{4'}$$

gestützte relativistische Wellengleichung im allgemeinen (beim Verschwinden der Anziehung im Unendlichen) die Eigenwerte hat:

$$H' \text{ kontinuierlich zwischen } \begin{cases} + mc^2 \text{ und } + \infty \\ - mc^2 \text{ und } - \infty, \end{cases}$$

ferner

$$+ mc^2 \geqq H' \text{ diskret} > 0.$$

So finden wir für H in (4) das durch mc^2 reziprok abgebildete Spektrum von H' in (4'). Die Störung bewirkt also ein endlich breites Spektrum oberhalb $+ mc^2$. Der Übergang vom ungestörten Zustand $\mathsf{E} = 0$ in die Zustände oberhalb $+ mc^2$ (welche ein endliches Spektrum mit unendlich vielen Niveaus bilden und praktisch kontinuierlich erscheinen dürften) bedeutet den Zerfall des Neutrons, und die oberen Niveaus ($\geqq + mc^2$) zeigen das Spektrum der primären β-Strahlung. Das Abklingen des ungestörten Zustandes geht mit $e^{-\Sigma \lambda_i t}$ vor sich, wo λ_i zum Übergang von $\mathsf{E} = 0$ nach einem oberen Niveau gehört. Auf diese Weise erscheint die Zerfallswahrscheinlichkeit scharf, obwohl der Zerfallsenergie ein breites Gebiet zur Verfügung steht.

---

[1]) $E_{\text{kin}} = mc^2 \sqrt{1 + \frac{p^2}{m^2 c^2}}$; $p =$ Impuls.

Asymptotische Integration der Differentialgleichung des Thomas-Fermischen Atoms.

Von **A. Sommerfeld** in München.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. August 1932.)

Nach einer Methode von Emden wird die Differentialgleichung zweiter Ordnung auf eine solche erster Ordnung reduziert. Die letztere wird für große x angenähert integriert, und die Integralkurve durch einen Kunstgriff gezwungen, bei $x = 0$ durch den vorgeschriebenen Punkt zu gehen. Man erhält so als asymptotische Lösung

$$\varphi = \frac{1}{(1+z)^{\lambda_1/2}}, \qquad z = \left(\frac{x}{12^{2/3}}\right)^{\lambda}.$$

$\lambda = 0{,}772$ und $\lambda_1 = 7{,}772$ sind Wurzeln einer quadratischen Gleichung. Die Lösung ist hinreichend korrekt für $z > 1$. — Beim Ion, § 2, wo die Elektronenwolke nicht ins Unendliche reicht, sondern auf eine Kugel von endlichem Radius $z = z_0$ beschränkt ist, lautet der korrigierte Ausdruck von φ bzw. die Gleichung für z_0:

$$\varphi = \frac{1}{(1+z)^{\lambda_1/2}}\left(1 - \left(\frac{1+z}{1+z_0}\right)^{\lambda_1/\lambda}\right), \qquad \frac{z_0}{(1+z_0)^{\lambda_1/2+1}} = \frac{\sigma}{\lambda_1 Z}.$$

σ = Zahl der fehlenden Elektronen, Z = Kernladungszahl. Aus der letzten Gleichung schließt man, daß der Ionenradius in der Skale der r (cm bzw. Å) in erster Näherung von Z unabhängig wird. In § 3 behandeln wir verschiedene Mittelbildungen, die sich mit unseren asymptotischen Formeln bequem ausführen lassen, z. B. den Diamagnetismus der Ionen, die Ionisierungsspannungen beim stufenweisen Abbau der Atome und Ähnliches.

Bekanntlich haben Thomas[1]) und Fermi[2]) die Elektronenverteilung in einem (nicht zu leichten) Atom nach der Statistik des entarteten Gases behandelt. Diese Verteilung bestimmt sich aus einer Differentialgleichung, welche in Fermischer Schreibweise lautet:

$$\varphi'' = \frac{\varphi^{3/2}}{\sqrt{x}}. \tag{1}$$

Bedeutet r den Abstand eines Punktes der Ladungswolke vom Kern, $\chi(r)$ das elektrische Potential von Ladungswolke + Kern, so ist x proportional mit r, $\varphi(x)$ beim *neutralen Atom* proportional mit $r\chi(r)$, nämlich:

$$x = \frac{r}{\mu}, \quad \varphi(x) = \frac{r\chi(r)}{Ze}, \quad \mu = a\left(\frac{9\pi^2}{128\,Z}\right)^{1/3}. \tag{2}$$

[1]) L. H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc. **23**, 542, November 1926.
[2]) E. Fermi, ZS. f. Phys. **48**, 73, Februar 1928; vgl. auch Leipziger Vorträge 1928 (bei Hirzel), insbesondere die Tabelle auf S. 97.

a = Wasserstoffradius, Z = Kernladung. Gleichung (1) ist eine Folge der Poissonschen Verknüpfung von Potential und Ladungsdichte. φ ist den Randbedingungen zu unterwerfen:

$$\varphi(0) = 1, \quad \varphi(\infty) = 0. \tag{3}$$

Die erste Bedingung besagt, daß am Kern das Coulombsche Potential der Kernladung Z herrscht; die zweite Bedingung zeigt, daß die Ladungswolke des neutralen Atoms erst im Unendlichen auf Null abfällt.

Beim *Ion* bleibt Gleichung (1) bestehen, ebenso die Definition von x und μ in Gleichung (2), sowie die erste Bedingung (3). Die Bedeutung von φ ist hier aber[1]):

$$\varphi(x) = \frac{r(\chi(r) - \chi_0)}{Ze}, \tag{2a}$$

wo χ_0 das Potential an der Peripherie des Ions bedeutet. Die Ladungswolke des Ions reicht nämlich nicht ins Unendliche, sondern ist auf eine Kugel von endlichem Radius beschränkt. Bedeutet x_0 den zu diesem Radius gehörenden Wert von x und σ den Ionisationsgrad (Anzahl der zur Neutralisierung fehlenden Elektronen), so haben wir an Stelle der zweiten Bedingung (3) für $x = x_0$ die beiden Bedingungen:

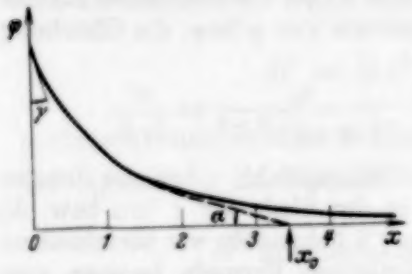


Fig. 1.
Die Fermische Verteilungsfunktion φ für das neutrale Atom (ausgezogene Kurve) und für das Ion (punktierte Kurve). Der Winkel γ wird in Gl. (30 c) definiert werden.

$$\varphi(x_0) = 0, \quad x_0 \varphi'(x_0) = -\frac{\sigma}{Z}. \tag{3a}$$

Die erste Bedingung ist nach (2a) evident; die zweite folgt daraus, daß die im Ion unterzubringende Gesamtladung nicht wie beim neutralen Atom gleich Ze, sondern gleich $(Z - \sigma)e$ ist. Man kann (3) auch so gewinnen: Außerhalb des Ions gilt das Coulombsche Potential

$$\chi = \frac{\sigma e}{r},$$

daher wird auf der Oberfläche $r = r_0$ des Ions

$$\frac{d\chi}{dr} = -\frac{\sigma e}{r_0^2}.$$

Aus (2a) folgt aber für $r = r_0$

$$\frac{d\varphi}{dr} = \frac{r_0}{Ze}\frac{d\chi}{dr}$$

[1]) Vgl. E. Guth u. R. Peierls, Phys. Rev. **37**, 217, 1931.

oder mit Benutzung der vorigen Gleichung

$$r_0 \frac{d\varphi}{dr} = -\frac{\sigma}{Z}.$$

Dies ist, da r und x zueinander proportional sind, mit der zweiten Gleichung (3a) identisch.

In Fig. 1 stellt die ausgezogene Kurve den Verlauf von φ für das neutrale Atom dar, die punktierte Kurve zeigt schematisch das φ des Ions, allerdings, um die Figur deutlich zu machen, für einen sehr hohen Ionisationsgrad. Die Ionenkurve schneidet die Abszissenachse im Punkte $x = x_0$ unter dem Winkel α, wobei $x_0 \operatorname{tg} \alpha = \sigma/Z$ ist.

§ 1. Das neutrale Atom.

Die Gleichung (1) besitzt ein partikuläres Integral, welches auch der zweiten Grenzbedingung (3) genügt. Setzt man nämlich mit unbestimmten A und α:

$$\varphi = \frac{A}{x^\alpha},$$

so folgt aus (1):

$$\frac{\alpha(\alpha+1)A}{x^{\alpha+2}} = \frac{A^{3/2}}{x^{\frac{3\alpha+1}{2}}}, \quad \alpha = 3, \quad A = 3^2 \cdot 4^2,$$

also

$$\varphi = \frac{144}{x^3}. \tag{4}$$

Diese Lösung erfüllt aber nicht die erste Grenzbedingung (3) für $x = 0$ und ergibt auch für große x viel zu große Werte von φ.

Um zu einer brauchbaren asymptotischen Lösung zu gelangen, führen wir mit R. Emden[1]) unsere Differentialgleichung zweiter Ordnung auf eine solche erster Ordnung zurück. Die Möglichkeit hierzu bietet ein Satz von Lie[2]): Wenn eine Differentialgleichung bei einer einparametrigen

[1]) Gaskugeln, Leipzig 1907 bei Teubner. Die Emdensche Differentialgleichung der polytropen Gaskugeln läßt sich allgemein auf die Form bringen

$$\varphi'' = -\frac{\varphi^n}{x^{n-1}}.$$

Sie geht für $n = 3/2$ in unsere Gleichung (1) über, *abgesehen vom Vorzeichen.* (Unterschied zwischen Gravitation und Elektrostatik.) Die zunächst folgenden Überlegungen, die bereits bei Thomas, l. c., angedeutet sind, glaubte ich hier wiedergeben zu müssen, um Fig. 2 und die daran anschließenden späteren Resultate verständlich zu machen.

[2]) Vgl. z. B. S. Lie-Scheffers, Vorlesungen über Differentialgleichungen mit bekannten infinitesimalen Transformationen, S. 384. Leipzig, B. G. Teubner, 1891.

Gruppe von Transformationen in sich übergeht, läßt sich ihre Ordnung um 1 reduzieren; die Variablen der reduzierten Gleichung sind Invarianten der Transformationsgruppe.

Bei unserer Differentialgleichung (1) handelt es sich einfach um die Gruppe der Ähnlichkeitstransformationen. Setzt man nämlich mit beliebigen konstanten Faktoren p und q:

$$\varphi = p\,\varphi_1, \quad x = q\,x_1, \tag{5}$$

so geht (1) über in

$$\varphi_1'' = p^{1/2}\,q^{3/2}\,\frac{\varphi_1^{3/2}}{\sqrt{x_1}}.$$

Macht man also

$$p q^3 = 1, \tag{6}$$

so genügen die transformierten Variablen $(\varphi_1 x_1)$ derselben Differentialgleichung wie die ursprünglichen (φ, x). Außerdem ist unsere einschränkende Bedingung (6) so beschaffen, daß die Aufeinanderfolge zweier Transformationen, welche dieser Bedingung genügen, eine Transformation liefert, die ebenfalls (6) genügt. Man erhält also eine Transformations*gruppe*, und zwar, da von den beiden Parametern p, q wegen (6) einer willkürlich bleibt, eine *einparametrige* Transformationsgruppe.

Gleichung (6) läßt sich wegen (5) schreiben:

$$\varphi x^3 = \varphi_1 x_1^3$$

und zeigt, daß

$$u = x^3 \varphi \tag{7}$$

eine Invariante unserer Gruppe ist. Eine zweite Invariante finden wir in der Form

$$\frac{du}{dt} = \frac{du_1}{dt_1} \text{ mit } x = e^t, \quad x_1 = e^{t_1}. \tag{8}$$

In der Tat ist wegen der zweiten Gleichung (5)

$$e^t = q e^{t_1}, \quad t = t_1 + \log q, \quad dt = dt_1.$$

Überdies ist nach (7) $du = du_1$. Wir haben also eine zweite Invariante:

$$v = \frac{du}{dt}. \tag{9}$$

Um nun die fragliche Differentialgleichung erster Ordnung zu erhalten, rechnen wir (1) in u und v um. Aus (7), (8) und (9) folgt:

$$v = x^4 \frac{d\varphi}{dx} + 3x^3\varphi, \quad \frac{d\varphi}{dx} = x^{-4} v - 3x^{-4} u,$$

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = x^{-5}\frac{dv}{dt} - 7x^{-5} v + 12 x^{-5} u.$$

Andererseits ergibt sich aus (7) unmittelbar

$$\frac{\varphi^{3/2}}{\sqrt{x}} = x^{-5} u^{3/2}.$$

Der Vergleich der beiden letzten Gleichungen mit (1) liefert:

$$\frac{dv}{dt} - 7v + 12u = u^{3/2}. \tag{10}$$

Wir schreiben (9) und (10) entweder als simultanes Differentialsystem

$$\left.\begin{aligned} \frac{dv}{dt} &= 7v + u\,(u^{1/2} - 12), \\ \frac{du}{dt} &= v \end{aligned}\right\} \tag{10a}$$

oder als gewöhnliche Differentialgleichung erster Ordnung:

$$\frac{dv}{du} = \frac{7v + u\,(u^{1/2} - 12)}{v}. \tag{11}$$

Wir operieren in einer u, v-Ebene, wobei wir uns wegen $x > 0$, $\varphi > 0$ nach (7) auf die Halbebene $u > 0$ beschränken können. Zu jedem Punkt dieser Halbebene gehört nach (10a) im allgemeinen eine und nur eine Fortschreitungsrichtung du/dt, dv/dt. Eine Ausnahme machen diejenigen Punkte, für die dv/du in der Form 0/0 erscheint. Diese „singulären Punkte" sind nach (11)

A. $v = 0$, $u = 0$ und B. $v = 0$, $u^{1/2} = 12$.

Wir markieren sie in Fig. 2.

Poincaré[1]) hat in seiner Thèse 1879 und in mehreren anschließenden Arbeiten, Liouvilles Journal 1881/82, den qualitativen Verlauf der Lösungen von Differentialsystemen auf Grund ihres Verhaltens in der Nähe von singulären Punkten untersucht.

Zur näheren Charakterisierung von A setzen wir

$$\frac{dv}{du} = \frac{v}{u} = \lambda$$

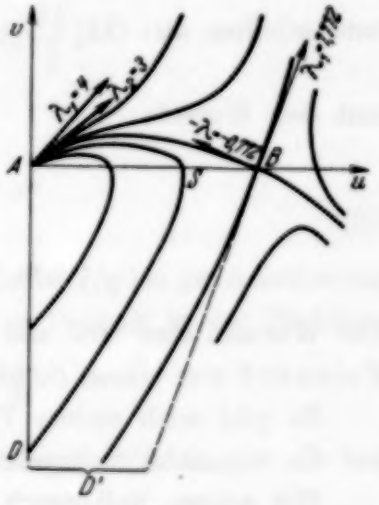


Fig. 2.
Integration der Differentialgleichung erster Ordnung in den Variablen u, v, wobei $u > 0$. Singuläre Punkte A und B mit den charakteristischen Richtungen $\lambda_1 = 4$, $\lambda_2 = 3$ bzw. $\lambda_1 = 7{,}772$, $\lambda_2 = -\lambda = -0{,}772$. Die Kurve AB gilt für das neutrale Atom, die Kurve ASD für das Ion.

[1]) Vgl. z. B. Encykl. d. Math. Wiss. II, S. 221 oder Riemann-Weber **1**, 307, 1930.

und erhalten für λ aus (11) die quadratische Gleichung

$$\lambda^2 - 7\lambda + 12 = 0 \tag{12}$$

mit den Wurzeln

$$\lambda_1 = 4, \quad \lambda_2 = 3. \tag{13}$$

In diesem Falle, beide Wurzeln *reell* und von *gleichem* Vorzeichen, sprechen wir mit Poincaré von einem *Knoten* (noeud).

Zur Untersuchung des Punktes B schreiben wir bequemerweise

$$u^{1/2} - 12 = \frac{y}{24}. \tag{14}$$

Durch Umkehrung folgt

$$u = 144\left(1 + \frac{y}{12 \cdot 24}\right)^2, \; du = dy\left(1 + \frac{y}{12 \cdot 24}\right), \tag{15}$$

also bei hinreichend kleinem y

$$\frac{dv}{du} = \frac{dv}{dy}. \tag{16}$$

Wir setzen nun im Punkte B

$$\frac{dv}{dy} = \frac{v}{y} = \lambda$$

und erhalten aus (11)

$$\lambda^2 - 7\lambda - 6 = 0 \tag{17}$$

mit den Wurzeln

$$\left.\begin{aligned} \lambda_1 &= \frac{7 + \sqrt{73}}{2} = 7{,}772, \\ \lambda_2 &= \frac{7 - \sqrt{73}}{2} = -0{,}772. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Die Wurzeln sind *reell* und von *ungleichem* Vorzeichen, wir sprechen mit Poincaré von einem *Sattelpunkt* (col).

Es gibt noch andere Typen von singulären Punkten (foyer, centre), auf die wir nicht einzugehen haben.

Wir zeigen, daß durch unseren Punkt A (wie durch jeden Knoten) unendlich viele Integralkurven hindurchgehen, eine in der Richtung der größeren Wurzel $\lambda = \lambda_1$, ein unendliches Bündel in Richtung der kleineren Wurzel $\lambda = \lambda_2$, daß dagegen durch unseren Punkt B (wie durch jeden Sattel) nur zwei Integralkurven laufen, je eine in Richtung von λ_1 und λ_2. Zum Beweis führen wir neue Variable $\xi\eta$ nach den betreffenden Richtungen ein:

$$\left.\begin{aligned} v - \lambda_1 u = \eta, \; v - \lambda_2 u = \xi \text{ für den Punkt } A, \\ v - \lambda_1 y = \eta, \; v - \lambda_2 y = \xi \;\; ,, \quad ,, \quad ,, \quad B \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

und berechnen

$$\frac{d\eta}{d\xi} = \frac{dv - \lambda_1 du}{dv - \lambda_2 du} \tag{20}$$

bzw.

$$\frac{d\eta}{d\xi} = \frac{dv - \lambda_1 dy}{dv - \lambda_2 dy}. \tag{20a}$$

Für den Punkt A ist unter Vernachlässigung von $u^{3/2}$ nach (11)

$$\frac{dv}{du} = \frac{7v - 12u}{v},$$

also nach (20)

$$\frac{d\eta}{d\xi} = \frac{(7 - \lambda_1)\, v - 12u}{(7 - \lambda_2)\, v - 12u}.$$

Hier setzen wir nach (12)

$$7 = \lambda_1 + \lambda_2, \quad 12 = \lambda_1 \lambda_2$$

und finden

$$\text{Zähler} = \lambda_2 v - \lambda_1 \lambda_2 u = \lambda_2 \eta,$$
$$\text{Nenner} = \lambda_1 v - \lambda_1 \lambda_2 u = \lambda_1 \xi,$$

somit

$$\frac{d\eta}{d\xi} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \frac{\eta}{\xi}, \quad \lambda_1 \frac{d\eta}{\eta} = \lambda_2 \frac{d\xi}{\xi},$$

also

$$\eta^{\lambda_1} = C \xi^{\lambda_2},$$

oder mit Rücksicht auf (13)

$$\eta^4 = C \xi^3. \tag{21}$$

Für $C = 0$ wird $\eta = 0$, für $C \neq 0$ verschwindet ξ/η bei der Annäherung an A. Das bedeutet: *Eine* Integralkurve ($C = 0$) läuft in der Richtung

$$\eta = 0, \quad \frac{v}{u} = \lambda_1 = 4,$$

unendlich viele Integralkurven ($C \neq 0$) tangieren die Richtung

$$\xi = 0, \quad \frac{v}{u} = \lambda_2 = 3.$$

Wir gehen zum Punkte B über. Hier ist nach (16), (15), (14) und (11)

$$\frac{dv}{du} = \frac{dv}{dy} = \frac{7v + 6y}{v}.$$

Einsetzen in (20a) gibt

$$\frac{d\eta}{d\xi} = \frac{(7 - \lambda_1)\, v + 6y}{(7 - \lambda_2)\, v + 6y}.$$

Wir schreiben nach (17)

$$7 = \lambda_1 + \lambda_2, \quad 6 = -\lambda_1 \lambda_2$$

und finden wie vorher

$$\begin{aligned} \text{Zähler} &= \lambda_2 v - \lambda_1 \lambda_2 y = \lambda_2 \eta, \\ \text{Nenner} &= \lambda_1 v - \lambda_1 \lambda_2 y = \lambda_1 \xi, \end{aligned}$$

$$\frac{d\eta}{d\xi} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \frac{\eta}{\xi},$$

also, mit Rücksicht auf das negative Zeichen von λ_2,

$$\eta^{\lambda_1} \xi^{|\lambda_2|} = C. \tag{22}$$

Keine der Kurven $C \neq 0$ geht durch den Punkt B hindurch. Dagegen entspricht $C = 0$ den beiden Kurven

$$\left.\begin{aligned} \eta = 0, \quad \frac{v}{y} &= \lambda_1 = 7{,}772, \\ \xi = 0, \quad \frac{v}{y} &= \lambda_2 = -0{,}772. \end{aligned}\right\} \tag{22a}$$

Da wir für y auch schreiben können $u - 144$ [vgl. (15) bei Vernachlässigung von y^2], so geben λ_1 und λ_2 direkt die Richtungen an, unter denen die Integralkurven in der u, v-Ebene den Punkt B passieren.

Um das Kurvenbild der Fig. 2 zu vervollständigen, haben wir nur noch hinzuzufügen, daß alle Kurven, welche die u-Achse treffen, sie unter 90^0 schneiden [Gleichung (11) gibt $dv/du = \infty$ für $v = 0$] und daß alle Kurven, welche zur v-Achse gehen, in diese unter dem Winkel arc tg 7 einlaufen [Gleichung (11) gibt $dv/du = 7$ für $u = 0$]. Dieses Kurvenbild ist schon von Thomas (l. c.) angegeben worden.

Für das neutrale Atom interessiert das von A auslaufende, in B endigende Kurvenstück. Seine Zuordnung zu der entsprechenden Kurve der Fig. 1 ist aus folgendem zu ersehen:

$x = 0$, $\varphi = 1$ entspricht $u = v = 0$, Punkt A, nach Gleichung (7), (8) und (9),

$x = \infty$, $\varphi = 0$ entspricht $u = 144$, $v = 0$, Punkt B, nach Gleichung (4), (7), (8) und (9).

Die Tangente der Kurve AB in B ist nach (13) gegeben durch

$$\xi = v - \lambda_2 y = 0. \tag{23}$$

Wir setzen

$$|\lambda_2| = \lambda = +0{,}772 \tag{24}$$

und schreiben (23) mit Rücksicht auf (9) und (15) in erster Näherung

$$\frac{du}{dt} = \frac{dy}{dt} = -\lambda y, \quad y = ae^{-\lambda t}.$$

Daraus folgt nach (14)

$$u = 144\,(1 + be^{-\lambda t}), \quad b = \frac{a}{12^2}. \tag{25}$$

b ist ebenso wie a eine verfügbare Integrationskonstante.

In der Nähe von B ist y klein, also t sehr groß. Mit (25) ist daher die folgende Schreibweise völlig gleichberechtigt:

$$u = 144\,(1 + ce^{-\lambda t})^n. \tag{26}$$

In dieser Form haben wir *zwei* verfügbare Parameter c und n; die aus dem Vergleich mit (25) folgende Beziehung $cn = b$ schränkt ihre Willkür nicht ein, da b selbst frei verfügbar ist. Wir können diese zwei Parameter dazu benutzen, *um unsere von B auslaufende Kurve (26) zu zwingen, durch den Punkt A in der richtigen Richtung $v = 3u$ hindurchzugehen.* In A ist

$$u = \varphi x^3 = 1 \cdot e^{3t}.$$

Wir fordern also:

$$e^{3t} = 144\,c^n\,e^{-n\lambda t}\left(1 + \frac{1}{c}\,e^{\lambda t}\right)^n. \tag{27}$$

Hier ist der letzte Faktor auf der rechten Seite gleich 1, da $e^{\lambda t} = x^\lambda \to 0$ geht bei der Annäherung an A. Somit:

$$\left.\begin{aligned} 3 &= -n\lambda, \quad 1 = 144\,c^n, \\ n &= -\frac{3}{\lambda}, \quad c = 144^{\lambda/3} = 12^{2/3\,\lambda}. \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

Die Forderung $v = 3u$ in A ist dann, wie man leicht nachrechnet, von selbst erfüllt.

Wir können auch schreiben wegen

$$\lambda_1 \lambda_2 = -\lambda_1 \lambda = -6 \text{ [Gleichung (17) und (24)]:}$$

$$n = -\frac{\lambda_1}{2}.$$

Somit lautet (26)

$$u = \frac{144}{\left\{1 + \left(\frac{12^{2/3}}{x}\right)^\lambda\right\}^{\lambda_1/2}}. \tag{29}$$

Gehen wir von u zu φ zurück, so haben wir bei gehöriger Zusammenziehung:

$$\varphi = \frac{1}{(1+z)^{\lambda_1/2}}, \quad z = \left(\frac{x}{12^{2/3}}\right)^\lambda. \tag{30}$$

Mit $z \gg 1$ fallen wir auf unsere asymptotische Lösung (4) zurück. Man sieht dies am einfachsten aus Gleichung (29), welche mit $z \gg 1$ gibt: $u = 144$, also $\varphi = 144/x^3$. Aber $z \gg 1$ besagt mehr als $x \gg 1$. Z. B. wird für $x = 10$

$$z = \left(\frac{10}{5{,}242}\right)^{0{,}772} = 1{,}647.$$

Unsere asymptotische Lösung (30) korrigiert also die Lösung (4) und ist für Werte von x geeignet, für die (4) versagt. Dies zeigt die folgende Tabelle.

x	z	Gleichung (4)	Gleichung (30)	Fermi
100	9,740	0,000 14	0,000 10	0,000 10
30	3,845	0,005 33	0,002 2	0,002 2
20	2,812	0,018 0	0,005 5	0,005 6
10	1,647	0,144	0,023	0,024
5	0,964	1,152	0,073	0,079
0	0	∞	1	1

Die Werte in der letzten Spalte sind von Fermi (l. c.) durch numerische Integration der Differentialgleichung zweiter Ordnung erhalten. Sie werden vollständig bestätigt durch die Resultate[1]), die Bush und Caldwell apparatuell gefunden haben. Unsere nach (30) gerechneten Zahlen stimmen mit ihnen hinreichend überein für $z > 1$, ergeben aber für $x = 5$, $z \simeq 1$ bereits merkliche Abweichungen. Die nach (4) gerechneten Zahlen andererseits sind schon für $x = 100$, $z \simeq 10$ merklich falsch.

Für $z < 1$ wird unsere Formel (30) natürlich ungenau. Sie geht zwar für $z = 0$ durch den richtigen Punkt $\varphi = 1$ hindurch, aber mit falscher Tangente. Das Verhalten im Nullpunkt ist von E. B. Baker[2]) untersucht und durch die Formel dargestellt:

$$\varphi = 1 + A x + {}^4/_3 x^{3/2} + \cdots. \tag{30a}$$

Die Konstante A, die erst mit Rücksicht auf die Grenzbedingung für $x = \infty$ gewonnen werden kann, hat den auch von Bush und Caldwell bestätigten Wert

$$A = -1{,}589. \tag{30b}$$

Die Tangente im Nullpunkt ist also gegen die φ-Achse um den endlichen Winkel

$$\gamma = \operatorname{arctg} \frac{1}{A} \tag{30c}$$

[1]) V. Bush u. S. H. Caldwell, Phys. Rev. **38**, 1898, 1931.

[2]) E. B. Baker, Phys. Rev. **36**, 630, 1931. Dieser Teil der Arbeit bleibt von den Einwänden unberührt, die Guth u. Peierls, l. c., gegen die Definition des Ions bei Baker erhoben haben.

geneigt, der in Fig. 1 eingetragen ist (für das Ion ist diese Neigung etwas kleiner). Unsere asymptotische Lösung (30) dagegen ergibt statt dessen $\gamma = 0$, nämlich

$$\frac{d\varphi}{dx} = \frac{d\varphi}{dz}\frac{dz}{dx} = -\infty$$

wegen

$$\frac{d\varphi}{dz} = -\frac{\lambda_1}{2}, \quad \frac{dz}{dx} = \infty$$

für $x = 0$. Dies ist die Hauptabweichung unserer Näherungslösung von der exakten; sie ist begreiflich, da ja unsere Näherung nur asymptotische Gültigkeit hatte und nur sozusagen durch einen äußeren Zwang dem Punkte $x = 0$, $\varphi = 1$ angepaßt wurde.

Man könnte versuchen, Gleichung (30) durch eine zweite Näherung zu korrigieren, indem man von einem Ansatz ausgeht, der im Punkte B nicht nur die richtige Tangente, sondern auch die durch die Differentialgleichung erster Ordnung bestimmte Krümmung besitzt. Der Unterschied gegen Gleichung (30) ist aber numerisch unbeträchtlich und soll daher hier nicht weiter verfolgt werden.

Eine direkte Ableitung der Darstellung (30) aus der Differentialgleichung zweiter Ordnung (ohne Reduktion auf die Differentialgleichung erster Ordnung) wurde vom Verfasser in der Accademia dei Lincei, Mai 1932, mitgeteilt.

§ 2. Das Ion.

Die in (2a) definierte charakteristische Funktion des Ions genügt derselben Differentialgleichung (1) wie die Funktion φ des neutralen Atoms und derselben Grenzbedingung (3) für $x = 0$. Ihre Darstellung in der (u, v)-Ebene geht daher wie beim neutralen Atom vom Punkte A aus, verläuft in der Nähe der früheren Kurve AB, ohne aber den Punkt B ($x = \infty$, $\varphi = 0$) zu erreichen; vielmehr biegt sie nach unten ab, überschreitet die u-Achse unter 90^0 (vgl. Punkt S in Fig. 2) und endigt für $x = x_0$, $\varphi = 0$ in einem Punkte der negativen v-Achse (vgl. D in Fig. 2), weil hier nach (3a) gilt:

$$u = x^3\varphi = 0, \quad v = \frac{du}{dt} = x_0\frac{du}{dx} = x_0^4\frac{d\varphi}{dx} = -x_0^3\frac{\sigma}{Z}. \tag{31}$$

Die Ordinate von D liefert also ein Maß für den Ionenradius x_0.

Wir finden eine obere Grenze für diese Ordinate, wenn wir in B die Tangente an die durch B gehende steilere Integralkurve ziehen und diese

mit der negativen v-Achse zum Schnitt bringen. Der Schnittpunkt sei D'. Dann ist

$$AD < AD'.$$

Nach (22a) ist die Gleichung der fraglichen Tangente

$$v = \lambda_1 y;$$

das bedeutet für $u = 0$ nach (14)

$$v = -2\lambda_1 \cdot 12^2. \tag{32}$$

Der Vergleich mit (31) liefert also

$$x_0^3 < \frac{2\lambda_1 Z}{\sigma} \cdot 12^2. \tag{33}$$

Die endgültige Gleichung, die wir unten für x_0 ableiten werden, ist mit dieser Ungleichung in Einklang und hat asymptotisch dieselbe Bauart wie die rechte Seite von (33).

Wir gehen zur quantitativen Bestimmung des Ionenradius x_0 und der Ionenverteilungsfunktion φ über. Wir setzen

$$\varphi = \varphi_n - \varphi_1, \tag{34}$$

wo sich φ_n auf das neutrale Atom *derselben* Kernladungszahl Z bezieht und φ_1 eine als klein vorausgesetzte Korrektion bedeutet. Für $x = 0$ gilt nach (3):

$$\varphi = \varphi_n = 1, \quad \text{also} \quad \varphi_1 = 0. \tag{35}$$

Aus der Differentialgleichung (1) folgt

$$\varphi_n'' - \varphi_1'' = \frac{\varphi_n^{3/2}}{\sqrt{x}}\left(1 - \frac{3}{2}\frac{\varphi_1}{\varphi_n} + \cdots\right),$$

also haben wir für φ_1 die *lineare* Differentialgleichung

$$\varphi_1'' = \frac{3}{2}\sqrt{\frac{\varphi_n}{x}}\,\varphi_1. \tag{36}$$

Wir setzen an

$$\varphi_1 = A f(z) \tag{36a}$$

[A = willkürliche Konstante, z durch (30) gegeben]. Wegen

$$\frac{dz}{dx} = \frac{\lambda z}{x}$$

erhalten wir

$$\varphi_1' = A\frac{\lambda z}{x}\frac{df}{dz}, \quad \varphi_1'' = -A\frac{\lambda z}{x^2}\frac{df}{dz} + A\frac{\lambda^2 z}{x^2}\frac{d}{dz}\left(z\frac{df}{dz}\right). \tag{36b}$$

Einsetzen in (36) gibt:

$$\lambda^2 z^3 \frac{d^2 f}{dz^2} + \lambda(\lambda - 1) z \frac{df}{dz} = \frac{3}{2} \sqrt{x^3 \varphi_n}\, f. \tag{37}$$

Wir benutzen für φ_n unsere asymptotische Formel (30), was ersichtlich für kleine z eine Ungenauigkeit bedeutet, und rechnen $x^3 \varphi_n$ als Funktion von z aus:

$$x^3 = 12^2 z^{3/\lambda} = 12^2 z^{\lambda_1/2},$$

$$x^3 \varphi_n = 12^2 \left(\frac{z}{1+z}\right)^{\lambda_1/2},$$

$$\frac{3}{2} \sqrt{x^3 \varphi_n} = 18 \left(\frac{z}{1+z}\right)^{\lambda_1/4}.$$

Nun ist

$$\frac{\lambda_1}{4} = \frac{7{,}772}{4} = 1{,}943.$$

Indem wir hierfür 2 substituieren, begehen wir eine abermalige Ungenauigkeit für kleine z, während für große z, wo $z/(1+z)$ gleich 1 wird, kein Fehler entsteht. (37) vereinfacht sich auf diese Weise nach Division mit $\lambda^2 z^2$ zu:

$$\frac{d^2 f}{dz^2} + \frac{\lambda - 1}{\lambda} \frac{1}{z} \frac{df}{dz} = \frac{18}{\lambda^2} \frac{f}{(1+z)^3}. \tag{38}$$

Um diese Gleichung näherungsweise zu integrieren, machen wir den Ansatz:

$$f = (1+z)^n. \tag{39}$$

Wäre die Lösung exakt, so müßte sein:

$$n(n-1) + n \frac{\lambda - 1}{\lambda} \frac{z+1}{z} = \frac{18}{\lambda^2}.$$

Es ist aber berechtigt, wenn man sich doch auf asymptotische Gültigkeit beschränkt, das Glied mit $1/z$ zu streichen[1]). Man erhält dann als Gleichung für n

$$n^2 - \frac{n}{\lambda} = \frac{18}{\lambda^2}, \quad n = \frac{1 \pm \sqrt{73}}{2\lambda}.$$

Wir fanden früher

$$\lambda = -\frac{7 + \sqrt{73}}{2}; \quad \text{daraus } \lambda + 4 = \frac{1 + \sqrt{73}}{2}.$$

Somit ist

$$n = 1 + \frac{4}{\lambda} \tag{39 a}$$

[1]) Würde man es beibehalten und dementsprechend den Ansatz (39) erweitern zu $f = (1+z)^n (1 + a/z + \cdots)$, so würde man eine numerisch durchaus belanglose Änderung der Formeln des Textes finden.

einer der beiden möglichen Werte von n. Der andere Wert wäre zur Erfüllung der Randbedingungen (3a) untauglich, wie man leicht sieht.

Wir tragen (39) und (39a) in (36a) und dieses in (34) ein. Setzen wir überdies für φ_n den asymptotischen Wert (30) ein, so erhalten wir:

$$\varphi = \frac{1}{(1+z)^{\lambda_1/2}}\left(1 - A\,(1+z)^{\mu}\right),$$

$$\mu = 1 + \frac{4}{\lambda} + \frac{\lambda_1}{2} = \frac{7+\lambda}{\lambda} = \frac{\lambda_1}{\lambda} = 10{,}067.$$

Jetzt bestimmt sich A aus der Bedingung, daß φ für $x = x_0$ verschwinden soll [vgl. die erste Gleichung (3a)]. Dem Punkte $x = x_0$ entspreche der Wert:

$$z = z_0 = \left(\frac{x_0}{12^{2/3}}\right)^{\lambda}.$$

Daher unsere *definitive Darstellung der Verteilungsfunktion des Ions*

$$\varphi = \frac{1}{(1+z)^{\lambda_1/2}}\left(1 - \left(\frac{1+z}{1+z_0}\right)^{\lambda_1/\lambda}\right). \tag{40}$$

Sie ist zu ergänzen durch die *Bestimmungsgleichung für* z_0. Dieselbe folgt aus der zweiten Gleichung (3a), d. h. aus dem vorgeschriebenen Winkel, unter dem die x-Achse von der φ-Kurve geschnitten wird. Nach (40) ist für $z = z_0$:

$$\frac{d\varphi}{dz} = -\frac{\lambda_1/\lambda}{(1+z_0)^{\frac{\lambda_1}{2}+1}},$$

andererseits gilt:

$$x\frac{d\varphi}{dx} = \lambda z\,\frac{d\varphi}{dz}.$$

Mithin nach (3a):

$$\frac{z_0}{(1+z_0)^{\frac{\lambda_1}{2}+1}} = \frac{\sigma}{\lambda_1 Z}. \tag{41}$$

Bevor wir zur numerischen Kontrolle übergehen, vergleichen wir (41) mit der Abschätzung in Gleichung (33). Zu dem Zwecke vereinfachen wir (41) für den Grenzfall eines sehr großen z_0 zu

$$(1+z_0)^{\lambda_1/2} = \frac{\lambda_1 Z}{\sigma} \tag{41a}$$

oder noch weitergehend zu

$$z_0^{\lambda_1/2} = \frac{\lambda_1 Z}{\sigma}. \tag{41b}$$

(41 b) lautet in x_0 geschrieben:

$$\left(\frac{x_0}{12^{2/3}}\right)^{\lambda\lambda_1/2} = \frac{x_0^3}{12^3} = \frac{\lambda_1 Z}{\sigma}. \tag{42}$$

Dies stimmt mit (33) überein, abgesehen von dem Faktor 2 auf der rechten Seite von (33).

Geht man in (42) von x_0 vermöge Gleichung (2) zu r_0 über, so hebt sich die Ordnungszahl Z heraus und man erhält den bei gleichem σ für alle Ionen *gleichen* Ionenradius:

$$r_0 = \mu x_0 = a\left(\frac{81}{8}\pi^2\frac{\lambda_1}{\sigma}\right)^{1/3} = 4{,}6\ \text{Å für } \sigma = 1. \tag{43}$$

Eine etwas genauere Rechnung, bei der man von (41) ausgehend im Korrektionsgliede binomische Entwicklung anwendet und die Zahlenwerte vereinfacht, z. B. $\lambda/3$ gleich $^1/_4$ macht, liefert

$$r_0 = a\left(\frac{81}{8}\pi^2\frac{\lambda_1}{\sigma}\right)^{1/3}\left(1 - \left(\frac{\sigma}{Z}\right)^{1/4}\right). \tag{43a}$$

In dieser Näherung geht also Z ein, aber nur korrektiv.

Eine zweite Bemerkung betrifft die Stelle $x = 0$ bzw. $z = 0$. Hier hatten wir für das Ion ebenso wie für das neutrale Atom zu fordern:

$$\varphi(0) = 1.$$

Dagegen gibt Gleichung (40):

$$\varphi = 1 - (1 + z_0)^{-\lambda_1/\lambda}.$$

Der Unterschied, der von unseren verschiedenen Vernachlässigungen herrührt, ist numerisch ganz belanglos, da z_0 größer als 1 und $\lambda_1/\lambda \sim 10$ ist.

In der folgenden Tabelle vergleichen wir die nach unserer Gleichung (41) für verschiedene σ/Z berechneten Werte z_0 bzw. die zugehörigen x_0 mit Werten von x_0, die Fermi durch numerische Integration der Gleichung (36) erhalten und uns freundlichst zur Verfügung gestellt hat.

σ/Z	z_0 nach (41)	x_0 nach (41)	x_0 nach Fermi
0,01	4,258	34,23	35,5
0,02	3,335	24,95	25,4
0,03	2,871	20,54	21,1
0,05	2,346	15,81	16,2
0,08	1,917	12,18	12,9
0,10	1,727	10,64	11,2

Der Unterschied der beiden letzten Spalten beträgt nur wenige Prozent; ein systematischer Gang ist nicht zu erkennen.

In der nächsten Tabelle vergleichen wir die Werte von $\varphi = \varphi_n - \varphi_1$ für den besonderen Ionisationsgrad $\sigma/Z = 0{,}02$ nach den numerischen

Angaben[1]) von Fermi mit den nach unserer Formel (40) gerechneten Werten. Die Differenzen sind durchweg klein. Die Abweichungen für $x < 5$ rühren von unserer asymptotischen Berechnung von φ_n her, die nur für $z > 1$ Zuverlässigkeit beansprucht. Die Abweichung für $x > 20$ entspricht dem Umstand, daß unsere Grenze x_0 (vgl. die vorige Tabelle) ein wenig gegen die Fermische verschoben ist.

$x =$	1	5	10	15	20	24,95
φ nach Fermi	0,425	0,079	0,024	0,010	0,0042	0,0002
φ nach Gleichung (40) .	0,385	0,072	0,023	0,0096	0,0040	0,0000

Fermi setzt bei der numerischen Berechnung der Ionenkorrektur φ_1 in Gleichung (34)

$$\varphi_1 = \varkappa \eta,$$

wo η durch die Differentialgleichung (36) und die Anfangsbedingungen $\eta = 0$, $d\eta/dx = 1$ universell bestimmt ist, während $\varkappa$ dem besonderen Ionisierungsgrad σ/Z Rechnung zu tragen hat. Auch in unserer Darstellung (40) sondert sich die Ionenkorrektur in einen universellen, nur von z abhängigen Faktor

$$\eta = \frac{1}{A}(1+z)^{\frac{\lambda_1}{\lambda} - \frac{\lambda_1}{2}}$$

und einen konstanten, nur von z_0 abhängigen Faktor

$$\varkappa = A\,(1+z_0)^{-\lambda_1/\lambda}, \tag{44}$$

wo wir die von z_0 und z unabhängige Zahl A hinzugefügt haben, um unser η dem Fermischen η angleichen zu können. Auf diese Weise können wir A für jeden Wert von x berechnen. Würde A exakt konstant herauskommen, so würde das heißen, daß unser formelmäßiges η das Fermische numerische η genau wiedergibt. Die Variabilität von A bedeutet also die Abweichung unserer formelmäßigen Darstellung der Ionenkorrektur von ihrer numerischen Berechnung durch Fermi. Die nächste Tabelle zeigt, daß diese Abweichung prozentisch nicht groß ist.

$x =$	5	10	15	20	25	30	35
A . . .	2,18	2,04	1,94	1,89	1,85	1,83	1,81

Ein geeigneter Mittelwert ist $A = 1{,}89$.

[1]) φ_n nach der Tabelle in den „Leipziger Vorträgen", l. c., φ_1 nach brieflicher Mitteilung.

§ 3. *Verschiedene Mittelbildungen.*

1. Mittelung einer beliebigen Potenz von r. Wir definieren als atomares Mittel von r^s:

$$\overline{r^s} = \int \frac{\varrho}{e} r^s \, d\tau = 4\pi \int \frac{\varrho}{e} r^{s+2} \, dr = 4\pi \mu^{s+3} \int \frac{\varrho}{e} x^{s+2} \, dx. \quad (45)$$

ϱ ist die Ladungsdichte im Volumenelement $d\tau$, der Nenner e ist aus Dimensionsgründen hinzugefügt. Der Faktor μ wurde in (2) erklärt. ϱ ist der $^3/_2$ten Potenz von φ/x proportional (vgl. Fermi, l. c.):

$$\frac{\varrho}{e} = \left(\frac{Ze}{\mu}\right)^{3/2} C \left(\frac{\varphi}{x}\right)^{3/2}, \quad C = \frac{8\pi}{3h^3} (2me)^{3/2}. \quad (46)$$

Hiermit schreibt sich (45):

$$\overline{r^s} = D \int \frac{\varphi^{3/2}}{\sqrt{x}} x^{s+1} \, dx, \quad D = 4\pi \left(\frac{Ze}{\mu}\right)^{3/2} \mu^{s+3} C. \quad (47)$$

Mit der Differentialgleichung (1) erhält man nach zweimaliger partieller Integration:

$$\overline{r^s} = D \int \varphi'' x^{s+1} \, dx = (s+1)\, s\, D \int \varphi x^{s-1} \, dx. \quad (48)$$

Dabei ist vorausgesetzt $s > 0$; für $s \leqq 0$ kann man nicht partiell integrieren, sondern hätte mit der ersten Form der rechten Seite von (48) zu rechnen. Andererseits ist aus Konvergenzgründen vorauszusetzen $s < 3$.

Benutzen wir weiterhin als Integrationsvariable z statt x, so haben wir

$$\left.\begin{aligned} x^{s-1} \, dx &= \frac{12^{\frac{2}{3}s}}{\lambda} z^{\frac{s\lambda_1}{6}-1} \, dz, \\ \overline{r^s} &= A \int \varphi z^{\frac{s\lambda_1}{6}-1} \, dz, \quad A = \frac{(s+1)\, s}{\lambda} 12^{\frac{2}{3}s} D. \end{aligned}\right\} \quad (49)$$

Soweit gilt die Rechnung in gleicher Weise für das Ion wie für das neutrale Atom. Indem wir uns auf letzteres spezialisieren, benutzen wir (30) und als Integrationsgrenzen $z = 0$ und $z = \infty$:

$$\frac{\overline{r^s}}{A} = \int_0^\infty (1+z)^{-\frac{\lambda_1}{2}} z^{\frac{s\lambda_1}{6}-1} \, dz. \quad (50)$$

Wir führen die neue Integrationsvariable ein:

$$\zeta = \frac{1}{1+z}, \quad z = \frac{1-\zeta}{\zeta}, \quad dz = -\frac{d\zeta}{\zeta^2}$$

und erhalten aus (50):

$$\frac{\overline{r^s}}{A} = \int_0^1 \zeta^{\frac{\lambda_1}{6}(3-s)-1} (1-\zeta)^{\frac{s\lambda_1}{6}-1} d\zeta. \tag{51}$$

Dies ist ein „Eulersches Integral erster Gattung", nämlich in üblicher Bezeichnung:

$$B(p,q) = \int_0^1 \zeta^{p-1}(1-\zeta)^{q-1} d\zeta \quad \begin{cases} p = \frac{\lambda_1}{6}(3-s), \\ q = \frac{s\lambda_1}{6}. \end{cases}$$

Sein Wert ist nach einem bekannten Satz gleich

$$\frac{\Gamma(p)\,\Gamma(q)}{\Gamma(p+q)} = \frac{\Gamma\left(\frac{\lambda_1}{6}(3-s)\right)\Gamma\left(\frac{s\lambda_1}{6}\right)}{\Gamma\left(\frac{\lambda_1}{2}\right)} \tag{51a}$$

Aus (51) ergibt sich daher, wenn wir den Wert von A aus (47), (46) und (2) entnehmen:

$$\overline{r^s} = P \cdot a^s Z^{1-\frac{s}{3}}, \tag{52}$$

wo der numerische Koeffizient P die Bedeutung hat:

$$P = \frac{(s+1)s}{\lambda}\left(\frac{81\pi^2}{8}\right)^{s/3} \frac{\Gamma\left(\frac{\lambda_1}{6}(3-s)\,\Gamma\left(\frac{s\lambda_1}{6}\right)\right.}{\Gamma\left(\frac{\lambda_1}{2}\right)}. \tag{53}$$

2. Anwendung auf den Diamagnetismus. Bekanntlich läßt sich der Atomdiamagnetismus nach Langevin und Pauli auf das mittlere Entfernungsquadrat der Ladung vom Atomkern zurückführen mittels der Formel

$$-\chi_{at} = \frac{e^2}{6mc^2}\overline{r^2}. \tag{54}$$

Für $s = 2$ geht (51a) über in

$$\frac{\Gamma\left(\frac{\lambda_1}{6}\right)\Gamma\left(\frac{\lambda_1}{3}\right)}{\Gamma\left(\frac{\lambda_1}{2}\right)} = 0{,}245.$$

Daher ergibt sich nach (51) bzw. (52), (53):

$$\overline{r^2} = 0{,}245\,A = 41{,}2\,a^2 Z^{1/3} \tag{55}$$

und nach (54):

$$-\chi_{at} = 3{,}1 \cdot 10^{-5} \cdot Z^{1/3}. \tag{55a}$$

Dieser Wert ist viel zu groß. Er wird für Ne und Ar gleich

$$6{,}7 \cdot 10^{-5} \quad \text{bzw.} \quad 8{,}1 \cdot 10^{-5},$$

während Hector und Wills beobachten:

$$6{,}7 \cdot 10^{-6} \quad \text{bzw.} \quad 1{,}8 \cdot 10^{-5}.$$

Der Grund liegt in der Natur des statistischen Modells, das sich beim neutralen Atom bis ins Unendliche erstreckt. Bei größerem s (hier $s = 2$) werden diese entfernten Partien der Ladung stark betont und liefern daher einen zu großen Mittelwert.

Wir werden erwarten, daß die Rechnung beim Ion befriedigender ausfallen wird, da dieses auf eine endliche Sphäre beschränkt ist. Hier hat man statt (50) mit $s = 2$ wegen (40)

$$\frac{\overline{r^2}}{A} = \int_0^{z_0} (1+z)^{-\frac{\lambda_1}{2}} z^{\frac{\lambda_1}{3}-1} \left(1 - \left(\frac{1+z}{1+z_0}\right)^{\lambda_1/\lambda}\right) dz.$$

In der Variablen ζ geschrieben, mit

$$\zeta_0 = \frac{1}{1+z_0}$$

erhält man

$$\frac{\overline{r^2}}{A} = \int_{\zeta_0}^{1} \zeta^{\frac{\lambda_1}{6}-1} (1-\zeta)^{\frac{\lambda_1}{3}-1} d\zeta - \zeta_0^{\lambda_1/\lambda} \int_{\zeta_0}^{1} \zeta^{\frac{\lambda_1}{6}-\frac{\lambda_1}{\lambda}-1} (1-\zeta)^{\frac{\lambda_1}{3}-1} d\zeta.$$

Das erste Integral zerlegen wir in

$$\int_0^1 - \int_0^{\zeta_0}$$

Mit Rücksicht auf (55) können wir schreiben:

$$\frac{\overline{r^2}}{A} = 0{,}245 - \int_0^{\zeta_0} \zeta^{\frac{\lambda_1}{6}-1} (1 - \cdots)\, d\zeta - \zeta_0^{\lambda_1/\lambda} \int_{\zeta_0}^{1} \zeta^{\frac{\lambda_1}{6}-\frac{\lambda_1}{\lambda}-1} (1 - \cdots)\, d\zeta. \tag{56}$$

In den beiden letzten Gliedern haben wir den zweiten Faktor binomisch entwickelt und zunächst mit dem ersten Gliede abgebrochen. Die Ausrechnung ergibt bei Vernachlässigung des Beitrags der oberen Grenze im zweiten Integral, der belanglos ist:

$$= 0{,}245 - 0{,}89\, \zeta_0^{\lambda_1/6}.$$

Benutzt man für ζ_0 die Näherungsformel (41a), so ergibt sich

$$\frac{\overline{r^2}}{A} = 0{,}245\left(1-1{,}84\left(\frac{\sigma}{Z}\right)^{1/3}\right)$$

und nach (55a)

$$-\chi_{at} = 3{,}1\,.\,10^{-5}\,(Z^{1/3} - 1{,}84\,\sigma^{1/3}). \qquad (57)$$

Wir wenden dies an auf die einfachen Ionen der Alkalien und die zweifachen der Erdalkalien. Das Resultat zeigt die erste Zeile der folgenden Tabelle. Die letzte Zeile gibt Mittelwerte der experimentellen Bestimmungen nach Tabellen von Van Vleck[1]), die vorletzte Zeile Berechnungen von Stoner

	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Ca^{++}	Sr^{++}	Ba^{++}
Gl. (57) . .	12	26	46	61	18	32	46
Stoner . .	5	—	30	—	—	—	—
Beobachtet .	7	15	27	42	13	28	46

nach dem Hartreeschen Modell. Alle Zahlen bedeuten $-\chi_{at}\cdot 10^6$. Unsere Zahlen in der ersten Zeile liegen immer noch oberhalb der beobachteten in der letzten Zeile, aber nicht so sehr wie bei den neutralen Atomen. Die zweifachen Ionen stimmen, wie zu erwarten, besser mit den Beobachtungen als die einfachen, weil sie in ihrer Ausdehnung gegenüber diesen reduziert sind. Dabei ist zu beachten, daß die Beobachtungswerte indirekt aus der Suszeptibilität von Salzen abgeleitet sind und unter sich ziemliche Schwankungen zeigen. Ferner ist zu bemerken, daß die nächste Näherung, bei der man in (56) das zweite Glied der binomischen Entwicklung beibehält und auch die Berechnung von ζ_0 um ein Glied verbessert, den Unterschied zwischen Rechnung und Beobachtung noch etwas vergrößert. Das Hartreesche Modell zeigt sich auch hier dem statistischen numerisch überlegen. Aber es wäre ausgeschlossen, aus jenem eine übersichtliche Näherungsformel nach Art unserer Gleichung (57) abzuleiten.

3. Mittleres Anregungspotential eines Atoms. Nach Bethe[2]) definiert man ein mittleres Anregungspotential $\bar{\chi}$ als geometrisches Mittel der Potentiale χ_n der einzelnen Atomzustände (Z_n deren Besetzungszahlen) durch die Formel

$$Z\log\bar{\chi} = \sum Z_n \log\chi_n.$$

---

[1]) J. H. van Vleck, Electric and magnetic susceptibilities, Oxford 1932, S. 223 und 225.

[2]) H. Bethe, ZS. f. Phys. **76**, 293, 1932, Gleichung (2); vgl. auch Ann. d. Phys. **5**, 325, 1930, Gleichung (70a). Bethe verfeinert die Definition, indem er die Besetzungszahlen Z_n durch die Oszillatorstärken f_n ersetzt.

Beim Übergang zum statistischen Atom wird daraus

$$Z e \log \bar{\chi} = - \int \varrho \log \chi \, d\tau.$$

Mit Benutzung der Poissonschen Gleichung $\Delta \chi = - 4 \pi \varrho$ erhält man in Polarkoordinaten:

$$Z e \log \bar{\chi} = \int \Delta \chi \log \chi \, r^2 \, dr = \int \frac{d^2}{dr^2} (r \chi) \log \chi \, . \, r \, dr.$$

Nach Gleichung (2) war

$$r \chi = Z e \varphi, \quad r = \mu x,$$

daher

$$\log \bar{\chi} = \int_0^\infty \frac{d^2 \varphi}{d x^2} \log \left(\frac{Z e}{\mu} \frac{\varphi}{x} \right) x \, d x.$$

Wir schreiben die rechte Seite in die Variable z um. Ähnlich wie in (36b) wird

$$\frac{d^2 \varphi}{d x^2} = \frac{\lambda z}{x^2} \frac{d}{d z} \left(- \varphi + \lambda z \frac{d \varphi}{d z} \right),$$

$$\frac{\lambda z}{x} d x = d z, \quad \log \left(\frac{Z e}{\mu} \frac{\varphi}{x} \right) = \log \varphi - \frac{1}{\lambda} \log z + b,$$

$$b = \log \left(\frac{Z e}{\mu} 12^{-2/3} \right), \tag{58}$$

somit

$$\log \bar{\chi} = \int_0^\infty \left(\log \varphi - \frac{1}{\lambda} \log z + b \right) \frac{d}{d z} \left(- \varphi + \lambda z \frac{d \varphi}{d z} \right) d z$$

$$= A + B + C. \tag{59}$$

Von den drei Bestandteilen A, B, C, in die wir die rechte Seite zerlegt haben, läßt sich C unmittelbar auswerten:

$$C = b \int_0^\infty \frac{d}{d z} \left(- \varphi + \lambda z \frac{d \varphi}{d z} \right) d z = b \, \varphi (0) = b. \tag{60}$$

Die beiden anderen Bestandteile werden bei Benutzung unserer asymptotischen Darstellung (30):

$$A = \frac{\lambda_1}{2} \int_0^\infty \log (1 + z) \frac{d}{d z} \frac{1 + 4 z}{(1 + z)^{\frac{\lambda_1}{2} + 1}} d z,$$

$$B = \frac{1}{\lambda} \int_0^\infty \log z \frac{d}{d z} \frac{1 + 4 z}{(1 + z)^{\frac{\lambda_1}{2} + 1}} d z.$$

Aus A entsteht durch partielle Integration

$$A = -\frac{\lambda_1}{2}\int_0^\infty \frac{1+4z}{(1+z)^{\frac{\lambda_1}{2}+2}}\,dz$$

$$= -\frac{\lambda_1}{2}\left\{4\int_0^\infty (1+z)^{-\frac{\lambda_1}{2}-1}\,dz - 8\int_0^\infty (1+z)^{-\frac{\lambda_1}{2}-2}\,dz\right\}$$

$$= -4 + 8\,\frac{\lambda_1}{\lambda_1+2},$$

also

$$A = -\frac{\lambda_1+8}{\lambda_1+2} = -1{,}615. \tag{61}$$

Bei B läßt sich die partielle Integration erst ausführen, nachdem man die untere Grenze 0 durch ein beliebig kleines ε ersetzt hat. Man erhält dann

$$\lambda B = -\log\varepsilon - \int_\varepsilon^\infty \frac{1+4z}{(1+z)^{\frac{\lambda_1}{2}+1}}\,\frac{dz}{z}$$

oder auch

$$\lambda B = \int_\varepsilon^1 \frac{dz}{z} - \int_\varepsilon^\infty (1+z)^{-\frac{\lambda_1}{2}-1}\,\frac{dz}{z} - 4\int_0^\infty (1+z)^{-\frac{\lambda_1}{2}-1}\,dz. \tag{62}$$

Hier durfte im letzten Integral direkt zur Grenze $\varepsilon = 0$ übergegangen werden; die Ausrechnung dieses Integrals liefert

$$-\frac{8}{\lambda_1} = -\frac{4}{3}\lambda.$$

Um auch in den beiden ersten Integralen $\varepsilon = 0$ machen zu können, ersetzen wir in ihrem Nenner z durch

$$z^{1-p},$$

wo $p > 0$ sein, aber nach Ausführung der Integration $\to 0$ gehen soll. Statt (62) können wir dann schreiben:

$$\lambda\left(B + \tfrac{4}{3}\right) = \operatorname*{Lim}_{p\to 0}\left\{\int_0^1 z^{p-1}\,dz - \int_0^\infty z^{p-1}\,(1+z)^{-\frac{\lambda_1}{2}-1}\,dz\right\}. \tag{63}$$

Beide Integrale in der Klammer sind von der Form der Eulerschen Integrale erster Gattung B. Das erste kann direkt geschrieben werden $B(p, 1)$. Das zweite geht durch die Substitution:

$$\zeta = \frac{1}{1+z}$$

über in $B(\lambda_1/2 - p + 1, p)$. Daher wird die Klammer in (63) gleich

$$B(p, 1) - B\left(\frac{\lambda_1}{2} - p + 1, p\right) = \Gamma(p)\left[\frac{\Gamma(1)}{\Gamma(1+p)} - \frac{\Gamma\left(\frac{\lambda_1}{2} - p + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{\lambda_1}{2} + 1\right)}\right].$$

In der Grenze $p \to 0$ wird $\Gamma(p)$ unendlich wie $1/p$, aber gleichzeitig verschwindet die Klammer wie p. Man hat nämlich

$$[\ \ ] = 1 - p\,\Psi(1) - \left(1 - p\,\Psi\left(\frac{\lambda_1}{2} + 1\right)\right),\quad \Psi(x) = \frac{\Gamma'(x)}{\Gamma(x)}.$$

Somit wird die rechte Seite von (63) gleich $\Psi(\lambda_1/2 + 1) - \Psi(1)$ und man erhält

$$B = -\frac{4}{3} + \frac{1}{\lambda}\left(\Psi\left(\frac{\lambda_1}{2} + 1\right) - \Psi(1)\right) = 1{,}34. \tag{64}$$

Wir fassen (60), (61) und (64) zusammen und erhalten aus (59)

$$\log \bar{\chi} = -0{,}27 + b.$$

Setzen wir aus (58) und (2) ein, so können wir schreiben:

$$\log \bar{\chi} = -0{,}27 + \log\left(\frac{8}{81\,\pi^2}\right)^{1/3} + \log\frac{Z^{4/3}\,e}{a} = \log\left(0{,}165\,\frac{Z^{4/3}\,e}{a}\right).$$

Wir gehen von $\log \bar{\chi}$ zu $e\,\bar{\chi}$ über:

$$e\,\bar{\chi} = 0{,}33\,.\,Z^{4/3}\,\frac{e^2}{2\,a}.$$

Hier ist $e^2/2\,a$ die Ionisierungsspannung des Wasserstoffatoms gleich 13,5 Volt, also

$$e\,\bar{\chi} = 4{,}45\,Z^{4/3}\ \text{Volt}. \tag{65}$$

Aus diesem „mittleren Anregungspotential" berechnen wir die „mittlere Anregungsenergie" durch Multiplikation mit[1]) $^2/_5$:

$$\bar{E} = 1{,}78 \cdot Z^{4/3}\ \text{Volt}. \tag{66}$$

---

[1]) Die mittlere kinetische Energie eines Elektrons ist in der Fermistatistik beim absoluten Nullpunkt gleich $^3/_5$ der mittleren negativen potentiellen Energie $e\,\bar{\chi}$, daher die negative Gesamtenergie

$$-\bar{E} = \left(\frac{3}{5} - 1\right) e\,\bar{\chi} = -\frac{2}{5}\,e\,\bar{\chi}.$$

Dieser Wert liegt beträchtlich höher als das geometrische Mittel der Anregungsenergien der einzelnen Atomschalen, die man aus den Röntgenspektren entnimmt, wie die folgende Tabelle zeigt (alle Zahlen bedeuten Volt):

	Fe	Ag	Pb
Gl. (66)	137	303	635
Röntgenspektren	104	224	402

Unser Ergebnis (66) erweist sich also als ziemlich unbefriedigend.

4. Totale und stufenweise Ionisierungsspannung. Unter „totaler Ionisierungsspannung" versteht man die Energie, die nötig ist, um einem Atom seine sämtlichen Elektronen fortzunehmen. Milne[1]) hat im Anschluß an Emden gezeigt, daß diese Energie ohne neue Integration aus dem von Thomas eingeführten Potential, und zwar aus seinem Verhalten für verschwindendes Argument berechnet werden kann. Schreiben wir die Milnesche Formel in die von uns gebrauchten Fermischen Bezeichnungen um, so lautet sie

$$\frac{6}{7}\,\frac{Z^2 e^2}{2\mu}\,\varphi'(0) = \frac{6}{7}\sqrt[3]{\frac{128}{9\pi^2}}\,Z^{7/3}\,\frac{e^2}{2a}\,\varphi'(0),$$

wo $\varphi'(0)$ den Differentialquotienten von $\varphi(x)$ nach x für $x = 0$ bedeutet.

In Teilen der Ionisierungsspannung des Wasserstoffs ($e^2/2a = 13{,}5$ Volt) ausgedrückt, bezeichnen wir die totale Ionisierungsspannung mit S und haben

$$S = 0{,}97 \cdot Z^{7/3}\,\varphi'(0),\quad \varphi'(0) = 1{,}59 \text{ [vgl. Gleichung (30 b)]}. \tag{67}$$

Dieselbe Formel gilt auch für ein Ion, das σ Elektronen verloren hat, wobei aber das φ des neutralen Atoms durch das des Ions zu ersetzen ist, also

$$S_\sigma = 0{,}97\,Z^{7/3}\,\varphi_\sigma'(0).$$

Von hier aus ergibt sich die „stufenweise Ionisierungsspannung"[2]), die dem Übergang vom neutralen Atom mit Z Elektronen zum Ion mit $Z - \sigma$ Elektronen entspricht:

$$S - S_\sigma = 0{,}97 \cdot Z^{7/3}\,(\varphi'(0) - \varphi_\sigma'(0)) \tag{68}$$

Schreiben wir mit Fermi (vgl. § 2 gegen Ende)

$$\varphi_\sigma(x) = \varphi(x) - \varkappa\eta(x),$$

[1]) E. A. Milne, Proc. Cambridge Phil. Soc. **23**, 794, 1927.
[2]) Vgl. E. B Baker, l. c., Abschn. III.

so wird wegen $\eta'(0) = 1$:

$$\varphi_\sigma'(0) = \varphi'(0) - \varkappa$$

und daher

$$S - S_\sigma = 0{,}97 \cdot Z^{7/3} \varkappa. \tag{69}$$

In Gleichung (44) berechneten wir (vgl. auch den Schluß von § 2):

$$\varkappa = A (1 + z_0)^{-\frac{\lambda_1}{\lambda}} = \frac{1{,}89}{(1 + z_0)^{\lambda_1/\lambda}}.$$

Unsere genäherte Gleichung (41a) zur Bestimmung von z_0 liefert

$$(1 + z_0)^{\lambda_1/\lambda} = \left(\frac{\lambda_1 Z}{\sigma}\right)^{2/\lambda} = \left(\frac{\lambda_1 Z}{\sigma}\right)^{\lambda_1/3}.$$

Aus (69) folgt daher

$$S - S_\sigma = 2{,}18 \cdot 10^{-2} Z^{\frac{7}{3} - \frac{\lambda_1}{3}} \sigma^{\frac{\lambda_1}{3}}. \tag{70}$$

Der Exponent von Z ist

$$\frac{7 - \lambda_1}{3} = -\frac{0{,}772}{3} \sim -\frac{1}{4}.$$

Wir können also auch schreiben:

$$S - S_\sigma = 2{,}18 \cdot 10^{-2} \cdot Z^{-1/4} \sigma^{\lambda_1/3}. \tag{70a}$$

Die diese Gleichung in Abhängigkeit von σ darstellende Kurve steigt von Null beginnend steil an ungefähr wie $\sigma^{2,6}$. Sie ist nicht in Strenge universell, hängt aber von Z nur wenig ab (Faktor $Z^{-1/4}$). Für $\sigma = Z$ sollte sich aus (70) eigentlich (67) ergeben, was zwar hinsichtlich des Exponenten von Z, aber nicht hinsichtlich des Zahlenfaktors zutrifft. Der Grund für diese Diskrepanz liegt ersichtlich in unserer Berechnung von z_0, bei der z_0 als groß vorausgesetzt wurde, was für $\sigma \to Z$ gewiß nicht der Fall ist.

Die astrophysikalisch interessante Frage nach der Energie, die zum Abbau eines Atoms bis zur K-Schale erforderlich ist, bleibt aus demselben Grunde unerledigt. Hier wäre $\sigma = Z - 2$ und nach Gleichung (70)

$$S - S_\sigma = 2{,}18 \,.\, 10^{-2} Z^{7/3} \left(\frac{Z - 2}{Z}\right)^{\lambda_1/3}.$$

Dies ist aber sicher unzutreffend, wie der Vergleich mit der zweifellos besseren, aus (67) folgenden Näherung zeigt, $S = 1{,}54 \cdot (Z - 2)^{7/3}$, bei der wir uns die beiden K-Elektronen mit dem Kern vereinigt gedacht haben.

Wir halten unsere Formel (70a) für zuverlässig in den Grenzen $Z - \sigma > 5$, $Z > 10$.

5. Streuung von Elektronenwellen an schweren Atomen. Sehr nützlich erwies sich unsere asymptotische Formel (30) bei der Berechnung der Phasendifferenz zwischen einfallender und gestreuter Welle zur Deutung von Beobachtungen am Quecksilberatom. Hierüber berichtet W. Henneberg[1]) in einer vorläufigen Mitteilung.

Herrn E. Ramberg danke ich herzlich für sorgfältige Ausführung der numerischen Rechnungen in § 2.

[1]) W. Henneberg, Die Naturwissensch. **20**, 561, 1932.

Über das Verhalten des Starkeffekts bei plötzlichen Feldänderungen.

Experimenteller Teil von **H. Rausch von Traubenberg** und **R. Gebauer** in Kiel.
Theoretischer Teil von **E. Schrödinger** in Berlin.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 7. August 1932.)

Der Starkeffekt wurde bei plötzlichen Feldänderungen für den nichtadiabatischen Fall untersucht, und es wurde gezeigt, daß die Aufspaltung auch dann dem jeweiligen Feldwert entspricht, wenn die Bedingung der Adiabasie nicht erfüllt ist.

I. Experimenteller Teil.

Das Verhalten des Starkeffektes bei plötzlichen Feldänderungen ist schon mehrfach der Gegenstand experimenteller Untersuchungen und theoretischer Erörterungen gewesen[1]). Das Problem wurde zuerst von Försterling und Dempster in Angriff genommen, später von H. Rausch von Traubenberg in Verbindung mit B. M. Bloch und R. Gebauer fortgesetzt. Die Letztgenannten ließen bei einer Lo Surdo-Anordnung einen Wasserstoffkanalstrahl aus dem elektrischen Felde vor der Kathode in einen schmalen Schlitz in der Kathode einlaufen, in dem das elektrische Feld zusammenbrach, und beobachteten das spektrale Aufspaltungsbild an der Stelle dieser plötzlichen Feldänderung. Ihre Aufnahmen ergaben, daß die Starkeffektaufspaltung auf eine geringe Strecke in das feldfreie Gebiet mitgeführt wurde. Gegen diesen Befund sind von theoretischer Seite Bedenken erhoben worden, da die Zeit der Feldänderung, die in den damaligen Aufnahmen erzielt werden konnte, immer noch groß war gegenüber der Starkeffektperiode und infolgedessen die spektrale Anpassung an das Feld bei diesen Versuchen als adiabatisch angesehen werden mußte. Eine mehrfache experimentelle Nachprüfung von unserer Seite konnte mit der bisherigen Anordnung keine endgültige Klärung bringen; doch sind wir jetzt der Ansicht, daß das beobachtete Mitführen des Starkeffektes in den feldfreien Raum auf eine trotz aller Sorgfalt nicht genügend sichere Abbildung der Übergangszone durch das Nicol hindurch sowie auf unvermeidliche Reflexionen an der Kathode zurückzuführen ist.

---

[1]) K. Försterling, ZS. f. Phys. **10**, 387, 1922; J. Dempster, Astrophys. Journ. **57**, 193, 1923; H. Rausch von Traubenberg, Phys. ZS. **25**, 607, 1924; B. M. Bloch, ZS. f. Phys. **35**, 894, 1926; H. Rausch von Traubenberg u. R. Gebauer, ebenda **44**, 762, 1927; W. Pauli, Handb. d. Phys. (Geiger-Scheel), Bd. XXIII, S. 73.

Wir haben deswegen das Problem mit gänzlich veränderten Hilfsmitteln nochmals in Angriff genommen. Bei unseren jetzigen Versuchen kam eine Feldanordnung zur Anwendung, bei der wir auf einen Rat von Herrn Dr. F. Goldschmied, Prag, zurückgegriffen haben. Das Feld wurde (Fig. 1) zwischen vier Kondensatorplatten aufrechterhalten. Die Platten waren so miteinander verbunden, daß das Feld im oberen Teil die entgegengesetzte Richtung hatte wie im unteren Teil und somit von positiven Werten durch Null hindurchgehend zu negativen Werten außerordentlich schnell umschlug. Durch dieses so gestaltete Feldgebiet wurde der von einer feinen Austrittsdüse und den Nasen n eng begrenzte Kanalstrahl hindurchgeführt. Wir erhielten bei Abbildung des Kanalstrahles auf den Spalt des Spektrographen das folgende charakteristische Aufspaltungsbild (Fig. 2).

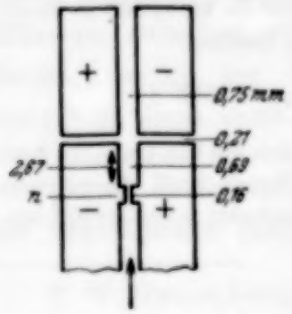


Fig. 1.

Die Anordnung hat den großen Vorteil, daß man das Verschwinden und Entstehen des Starkeffektes bei plötzlichem Nullwerden und Wiederanwachsen des Feldes bei bekannter Kanalstrahlgeschwindigkeit zeitlich verfolgen kann. Besonders vorteilhaft ist ferner, daß keine reflektierenden Flächen mehr vorhanden sind, da das Nullwerden des Feldes nicht mehr wie bei der früheren Anordnung an feldbegrenzende materielle Leiter gebunden ist. Bei der erreichten Schärfe des Aufspaltungsbildes war es möglich, Zeiten für die Ausbildung des Starkeffektes zu erfassen, die kleiner waren als die Starkeffektperiode τ_f, d. h. den Starkeffekt bei Nichterfüllung der Bedingung der Adiabasie zu untersuchen. Mißt man die Feldstärke in Volt/cm, so ist die Starkeffektperiode durch den Ausdruck gegeben:

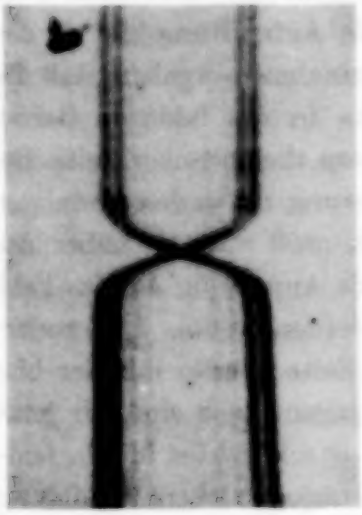


Fig. 2. H_β: $F_{max} = 47\,000$ Volt/cm, 27fache Linearvergrößerung.

$$\tau_f = \frac{8\pi^2 m e\,(300)}{3hl \cdot F},$$

wobei l die Hauptquantenzahl bedeutet. In der Tabelle 1 ist τ_f für H_β als Funktion von F zusammengestellt.

Bei den vorstehenden Untersuchungen wurde durch Dopplereffektmessung nach der Raumethode bewiesen, daß im Kanalstrahl hauptsächlich

bewegte Intensität vorhanden war; auf eine genaue Bestimmung der Kanalstrahlgeschwindigkeit wurde aber verzichtet. Nimmt man letztere größenordnungsmäßig zu 10^8 cm/sec an, so würde ein Kanalstrahlteilchen während τ_f jeweils den Weg x durchlaufen können (Tabelle 1).

Tabelle 1.

F Volt/cm	τ_f sec	Weg x μ
1	$1{,}29\ \ 10^{-7}$	$1{,}29 \cdot 10^{5}$
100	$1{,}29 \cdot 11^{-9}$	$1{,}29 \cdot 10^{3}$
1 000	$1{,}29 \cdot 10^{-10}$	$1{,}29 \cdot 10^{2}$
2 000	$6{,}47 \cdot 10^{-11}$	$6{,}47 \cdot 10$
3 000	$4{,}31 \cdot 10^{-11}$	$4{,}31 \cdot 10$
10 000	$1{,}29 \cdot 10^{-11}$	$1{,}29 \cdot 10$

Das Spektralbild der Linie H_β (Platte KZ 16) wurde mit Hilfe eines Zeisskomparators ausgemessen (s. Fig. 3a). In Fig. 3b ist das Spektralbild an der Stelle des Zusammenbruches und Wiederentstehens des Feldes in noch stärkerer Vergrößerung wiedergegeben. An der bezeichneten Stelle 1 (neutraler Punkt) ist das Feld sicher gleich Null. Trotz der notwendigen

Fig. 3a.

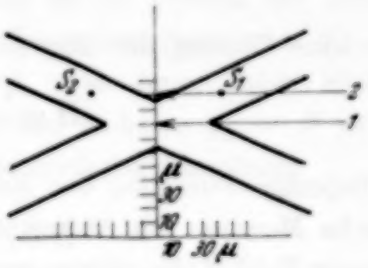


Fig. 3b.

Unschärfe der Linien (siehe den theoretischen Teil) läßt sich bereits für Stellen, die außerordentlich wenig — etwa 10 μ — vom neutralen Punkt entfernt sind, an den Schwerpunkten der Linien eine Einwirkung des Feldes nachweisen. In einer Entfernung von 20 μ vom neutralen Punkt (Stelle 2) ist die Linie merklich aufgespalten. Die Größe der Aufspaltung entspricht hier einem Felde von etwa 3000 Volt/cm. Diese Stelle wurde von den Kanalstrahlteilchen der angegebenen Geschwindigkeit vom neutralen Punkt aus in einer Zeit von $2 \cdot 10^{-11}$ sec erreicht, während für ein Feld von 3000 Volt/cm die Starkeffektperiode $4{,}3 \cdot 10^{-11}$ sec beträgt: *Die Ausbildung des Starkeffekts hat sich also in einer Zeit vollzogen, die kleiner ist als die Starkeffektperiode selbst. Die spektrale Aufspaltung entspricht*

offenbar für die Schwerpunkte der Linien der jeweils vorhandenen Feldstärke, auch wenn eine grobe Verletzung der Adiabasie vorliegt.

E. Schrödinger hat das von uns gefundene experimentelle Resultat auf Grund der Wellenmechanik theoretisch behandelt und seine Ausführungen stehen, wie der folgende theoretische Teil zeigt, mit unserem experimentellen Befund in bestem Einklang. Wir sind augenblicklich dabei, das Verhalten des Starkeffekts beim plötzlichen Übergang in ein zum ursprünglichen senkrecht orientiertes Feld zu untersuchen. Wir hoffen bald über die erhaltenen Resultate berichten zu können.

II. Theoretischer Teil.

Wir denken uns das Atom auf Ruhe transformiert. Von dem Magnetfeld, das dabei auftritt, sowie von der geringfügigen Abänderung des elektrischen Feldes dürfen wir absehen. Wir haben es also mit einem *ruhenden* Atom in einem *zeitlich* veränderlichen elektrischen Feld zu tun, das im Atombereich als homogen gelten kann. Da die *Richtung* des Feldes konstant ist, können wir für das ungestörte Problem die dieser Feldrichtung angepaßten Starkeffekteigenfunktionen nullter Näherung einführen. Sie mögen ψ_k heißen, die zugehörigen ungestörten Termfrequenzen ν_k.

$$\psi = \psi_k e^{-2\pi i \nu_k t} \tag{1}$$

ist also eine Lösung der ungestörten Gleichung

$$H\psi = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \psi}{\partial t}. \tag{2}$$

Sei p diejenige Funktion der Koordinaten, die im klassischen Modell das elektrische Moment des Atoms in der Feldrichtung bedeutet, dann ist im homogenen Feld F die Störungsenergie $-Fp$, und die gestörte Gleichung lautet

$$(H - Fp)\,\psi = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \psi}{\partial t}. \tag{3}$$

Bezeichnet man die Momentenmatrix mit

$$p_{kl} = \int \psi_k^* p\, \psi_l d\tau, \tag{4}$$

so erhält man, wenn F zeitlich konstant ist ($= F_0$), in bekannter Weise für die Termstörung erster Ordnung des k-ten Terms

$$\Delta \nu_k = -\frac{F_0 p_{kk}}{h}, \tag{5}$$

wobei zu beachten ist, daß die Matrixelemente (4) für $\nu_k = \nu_l$, aber $k \neq l$, verschwinden, d. h. für verschiedene, aber miteinander entartete Eigen-

funktionen des ungestörten Problems (das ist der Inhalt der Voraussetzung: Eigenfunktion der Feldrichtung angepaßt).

Sei nun F zeitlich veränderlich

$$F = F(t),$$

dann suchen wir der Gleichung (2) in bekannter Weise (Variation der Konstanten) durch den Ansatz zu genügen:

$$\psi = \sum_l c_l \psi_l e^{-2\pi i \nu_l t}, \tag{6}$$

mit zeitlich veränderlichen c_l. Für diese ergeben sich die gewöhnlichen Differentialgleichungen

$$\dot{c}_k = \frac{2\pi i}{h} F(t) \cdot \sum_l c_l p_{kl} e^{2\pi i (\nu_k - \nu_l) t}. \tag{7}$$

Die Größenordnung der rechten Seite ist Fp/h, sie ist klein gegen die Termfrequenzen [vgl. (5)], d. h. die c_k sind *langsam* veränderlich im Vergleich mit den in (6) auftretenden e-Potenzen. Dasselbe gilt von $F(t)$ bei den Versuchen, von denen hier die Rede ist. Die rechte Seite von (7) enthält dann erstens hochfrequente Bestandteile ($\nu_k \neq \nu_l$), die allerdings auch in c_k hochfrequente Bestandteile, aber von sehr kleiner Amplitude hervorrufen. Diese wollen wir vernachlässigen, da die entsprechenden Strahlungsintensitäten gleichfalls mindestens mit der ersten Potenz der Feldstärke proportional sind. Dann reduziert sich die rechte Seite von (7) auf die langsam veränderlichen Glieder ($\nu_k = \nu_l$), von denen aber bloß eines ($k = l$) von Null verschieden ist, da in den anderen $p_{kl} = 0$ ist. Wir erhalten also zur Bestimmung jedes c_k die einfache Gleichung

$$\dot{c}_k = \frac{2\pi i p_{kk}}{h} F(t)\, c_k \tag{8}$$

mit der Lösung

$$c_k = \dot{c}_k e^{-2\pi i \omega_k \int_0^t F(t)\, dt}, \tag{9}$$

wobei zur Abkürzung

$$\omega_k = -\frac{p_{kk}}{h} \tag{10}$$

die Störung des k-ten Terms durch die zeitlich konstante Feldstärke 1 bedeutet [vgl. (5)]. Das k-te Glied unseres Ansatzes (6) lautet also:

$$\dot{c}_k \psi_k e^{-2\pi i \left(\nu_k t + \omega_k \int_0^t F(t)\, dt\right)}. \tag{11}$$

Der Teil des emittierten Lichtes, der ohne Feld die Frequenz

$$\nu_{kl} = \nu_k - \nu_l$$

hätte, wird im Feld die Zeitfunktion

$$\cos 2\pi \left(\nu_{kl} t + \omega_{kl} \int_0^t F(t)\, dt\right) \tag{12}$$

zeigen ($\omega_{kl} = \omega_k - \omega_l$).

Was bedeutet das? Wie berechnet man aus (12) das zu erwartende Meßergebnis? Das ist gar nicht so leicht zu sagen. Hat man etwa (12) der Fourieranalyse im Bereich $t = -\infty$ bis $+\infty$ zu unterwerfen? Doch offenbar nicht. Man denke an die wirkliche Versuchsanordnung. Da bemüht man sich doch, das Licht, das von verschiedenen Stellen entlang dem Strahl kommt, möglichst reinlich zu trennen, weil man sich doch gerade *dafür* interessiert, wie die Frequenz entlang dem Strahl variiert. Man kann aber ganz allgemein, unabhängig von der obigen Rechnung, voraussehen, daß diesem Bestreben eine Grenze gesetzt sein muß, weil eine Frequenzmessung um so unschärfer wird, je kürzer der Wellenzug ist, der dafür zur Verfügung steht. Stehen n Wellen zur Verfügung, so erwartet man eine relative Unschärfe $1/n$. Diese tritt nun wirklich auf; allerdings pflegt man ihr einen anderen *Namen* zu geben. Um die verschiedenen Punkte entlang dem Strahl überhaupt einigermaßen zu trennen, muß das optische System, das den Strahl abbildet, eine endliche *Apertur* haben. Die lineare Trennungsschärfe ist bei Aperturwinkel α und Wellenlänge λ ungefähr $\lambda/\sin\alpha$. Ein Kanalstrahlteilchen von der Geschwindigkeit v braucht für diese Strecke die Zeit $\lambda/v \sin\alpha$, welche durch die Schwingungsdauer λ/c zu dividieren ist, um die Anzahl n der Wellen zu finden, die das Teilchen während dieser Zeit aussendet. Also ist

$$\frac{1}{n} = \frac{v}{c} \sin\alpha.$$

Das ist genau die (maximale, einseitige) *Dopplereffektverbreiterung*, welche *wegen* der endlichen Apertur in Kauf genommen werden muß![1]).

Beim wirklichen Versuch ist also *einerseits* die Beugung am Rande des abbildenden Objektivs ein absolut *wesentlicher* Umstand. Jede Stelle des photographisch-spektrometrischen Bildes vom Kanalstrahl erhält von einem Teilchen nicht erst dann Licht, wenn das Teilchen den konjugierten Objektpunkt wirklich erreicht, sondern schon etwas früher und noch etwas später. Der wirksame Bereich ist nicht scharf abgegrenzt, das Ein- und Austreten erfolgt allmählich, ungefähr nach dem Gesetz der Helligkeitsverteilung im Beugungsscheibchen. *Andererseits* ist die Einengung des wirksamen

[1]) Man vergleiche eine ganz ähnliche Überlegung, die Heisenberg (Die physikalischen Prinzipien der Quantentheorie, Leipzig, Hirzel, 1930, S. 59) zum Experiment von Einstein und Rupp anstellt.

Bereiches durch Vergrößerung der Apertur notwendig mit zunehmender Dopplerverbreiterung verbunden, die darum gleichfalls zu den *wesentlichen* Umständen gehört.

Eine völlig befriedigende Durchrechnung des ganzen Beugungsphänomens wäre ziemlich umständlich. Ich glaube aber, daß man sich wenigstens über die Lage des *Maximums* der Spektrallinie auf folgende Art verläßlich orientieren kann. Es handle sich um den Zeitpunkt $t = 0$, der ja willkürlich ist. Dann multipliziere man (12) mit einer reellen, *geraden* Funktion $f(t)$, die für einigermaßen größere t-Werte rasch gegen Null geht. Dieses Produkt unterwerfe man der Fourieranalyse im Intervall $t = -\infty$ bis $+\infty$. [$f(t)$ soll dem allmählichen Ein- und Austreten in den bzw. aus dem „wirksamen Bereich" Rechnung tragen. Der Dopplereffekt wird nicht explizite berücksichtigt.] Der zur Frequenz ν, und zwar zur Entwicklungsfunktion $e^{+2\pi i\nu t}$ gehörige „Fourierkoeffizient" von (12) lautet dann:

$$C(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} \cos 2\pi \left(\nu_{kl} t + \omega_{kl} \int_0^t F(t)\, dt\right) e^{-2\pi i\nu t} f(t)\, dt. \qquad (13)$$

Da die entwickelte Funktion reell ist, gehört zu $e^{-2\pi i\nu t}$ der konjugiert-komplexe Wert $C^*(\nu)$. Das Absolutwertquadrat $C(\nu)\, C^*(\nu)$ ist ein Maß der Strahlungsintensität von der Frequenz ν (welch letztere auf positive Werte beschränkt werden darf). Wir bestimmen das Intensitätsmaximum, das natürlich in der Nähe von $\nu = \nu_{kl}$ liegen muß, am bequemsten durch logarithmisches Differenzieren

$$\frac{d \lg C}{d\nu} + \frac{d \lg C^*}{d\nu} = 0.$$

Also ist es hinreichend,

$$\frac{d \lg C}{d\nu} = 0 \quad \text{oder auch} \quad \frac{dC}{d\nu} = 0$$

zu machen (falls C an der Stelle nicht gerade verschwindet). Mithin ergibt sich für das Maximum

$$0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \cos 2\pi \left(\nu_{kl} t + \omega_{kl} \int_0^t F\, dt\right) e^{-2\pi i\nu t}\, t f\, dt. \qquad (14)$$

Nun ist für $f(t)$, obwohl es „rasch gegen Null gehen" soll, doch natürlich vorauszusetzen, daß es im Vergleich zu den Lichtfunktionen *sehr langsam* variiert. Daher kann man (14) ersetzen durch

$$0 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{2\pi i \left[(\nu_{kl} - \nu) t + \omega_{kl} \int_0^t F\, dt\right]} t f\, dt, \qquad (15)$$

weil der andere Bestandteil für jedes positive ν durch die rasch oszillierende e-Potenz praktisch zum Verschwinden gebracht ist. Wenn es nun erlaubt ist, die Feldstärke $F(t)$ in dem durch die „Beugungsfunktion" $f(t)$ ausgeblendeten wirksamen Bereich *linear* zu approximieren

$$\left.\begin{aligned} F(t) &= F_0 + F_1 t + \cdots \\ \int_0^t F(t)\,dt &= F_0 t + \tfrac{1}{2} F_1 t^2 + \cdots, \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

so wird die Forderung:

$$0 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{2\pi i \left[(\nu_{kl} + \omega_{kl} F_0 - \nu) t + \frac{\omega_{kl}}{2} F_1 t^2 + \cdots \right]} t f\,dt \tag{17}$$

und man erkennt, daß sie erfüllt ist für

$$\underline{\nu = \nu_{\max} = \nu_{kl} + \omega_{kl} F_0,} \tag{18}$$

weil der Integrand dann eine *ungerade* Funktion ist. *Das Intensitätsmaximum entspricht dann also dem augenblicklichen Wert der Feldstärke.* (Wir hatten ja die Strahlung für $t = 0$ untersucht!)

Reicht die lineare Entwicklung nicht aus, so spielt die Funktion $f(t)$ entscheidend herein. Man würde das Maximum an einer von (18) etwas abweichenden Stelle finden, würde daraus aber keinen wirklichen Aufschluß über das Verhalten des Atoms im Wechselfeld, vielmehr einen Aufschluß über die Versuchsanordnung bekommen, und zwar im wesentlichen diesen: daß die Apertur nicht ausreichend war, um das von verschiedenen Stellen des Kanalstrahls kommende Licht hinreichend zu trennen.

Die im I. Teil mitgeteilten Aufspaltungsbilder erwecken den Eindruck, daß für sie der lineare Ansatz voll ausreichend ist.

Betrachten wir nun, wie dort geschehen, die Umgebung der Stelle, wo das Feld durch Null geht, der wir jetzt den Wert $t = 0$ zuordnen. In der „Entfernung" t von dieser Stelle ist die Frequenzänderung durch den Starkeffekt nach (16)

$$F_1 t \omega_{kl}.$$

Die Starkeffekt*periode* ist dort also

$$\frac{1}{F_1 t \omega_{kl}}.$$

Daher gibt es stets eine Stelle, wo die seit dem Durchgang durch die Nullstelle verstrichene Zeit t der Starkeffektperiode gleich ist:

$$t = \frac{1}{F_1 t \omega_{kl}} \quad \text{oder} \quad t = \frac{1}{\sqrt{F_1 \omega_{kl}}}. \tag{19}$$

Die Frequenzänderung durch den Starkeffekt ist dort:

$$\Delta \nu_{kl} = \sqrt{F_1 \omega_{kl}}.$$

Nun fragen wir uns, welche *minimale Breite* der beobachteten Linie läßt sich dort erzielen? Sei ϑ die Zeit, die dem „wirksamen Bereich" entspricht. Die Endlichkeit des Wellenzuges ruft dann eine Linienbreite $1/\vartheta$, die Vermischung verschiedener Starkeffekte eine Linienbreite $F_1 \vartheta \omega_{kl}$ hervor. Am günstigsten wird es sein, wenn diese zwei Breiten einander gleich werden:

$$\frac{1}{\vartheta} = F_1 \vartheta \omega_{kl} \quad \text{oder} \quad \vartheta = \frac{1}{\sqrt{F_1 \omega_{kl}}}.$$

Dieser günstigste ϑ-Wert stimmt genau mit dem oben berechneten t-Wert überein. *Die minimale Linienbreite an der bezeichneten Stelle ist der Starkeffektaufspaltung gleich.* Mit anderen Worten: man kann das, was Herr von Traubenberg die „grobe Verletzung der Adiabasie" nennt und was in (19) formuliert ist, günstigstenfalls bis hinaus an die Stelle verlegen, wo die Linien sich eben merklich zu trennen beginnen, nicht weiter hinaus, wo sie schon weit getrennt sind. Die Bilder zeigen, daß es der Experimentierkunst gelungen ist, diesen günstigsten Fall zu verwirklichen.

Eine Probe auf die Richtigkeit der Überlegung ergibt sich aus der Gleichheit von ϑ und t. Das lineare Trennungsvermögen der Apertur muß wenigstens größenordnungsmäßig mit dem Abstand der kritischen Stelle (19) vom neutralen Punkt übereinstimmen. Wie Herr von Traubenberg mir freundlichst mitteilt, ist das auch wirklich der Fall.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft möchten wir auch an dieser Stelle für die seinerzeit überlassenen Apparate, große Stabilivoltanlage, GH-Spektrograph von Steinheil, unseren wärmsten Dank ausdrücken.

Kiel, Institut für Experimentalphysik, und *Berlin*, Institut für theoretische Physik an der Universität, im Juli 1932.

(Mitteilung aus dem Hochspannungslaboratorium der Technischen Hochschule Berlin.)

Das Elektronenmikroskop.

Von **M. Knoll** und **E. Ruska** in Berlin.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juni 1932.)

Die wichtigsten elektronenoptischen Abbildungssysteme und ihre Eignung für die vergrößerte Abbildung elektronenemittierender Objekte werden diskutiert. Die allgemeinen Bedingungen für fehlerfreie Bilder, Definition und Grenze des Auflösungsvermögens werden angegeben. Ein magnetisches Elektronenmikroskop mit kalter Kathode für schnelle Elektronen und die Ausführung magnetischer Linsen werden beschrieben und mehrere Mikrophotogramme wiedergegeben. Die Untersuchungsmethoden des Elektronenmikroskops und geeignete Abbildungssysteme für ein Ionenmikroskop werden besprochen.

I. Theoretischer Teil.

Als Elektronenmikroskop[1]) bezeichnen wir eine elektronenoptische Anordnung, die zur Untersuchung emittierender oder bestrahlter Objekte durch vergrößerte Abbildung dieser Objekte dient, wobei mindestens die erste Stufe der Abbildung durch Elektronenstrahlen erfolgt. Die theoretischen und experimentellen Grundlagen der geometrischen Elektronenoptik sind durch die vom Kathodenstrahloszillographen ausgegangenen Arbeiten von Busch[2]), der Verfasser[3])[4]), sowie von Brüche[5]) als weitgehend geklärt anzusehen; wir gehen daher auf diese wie auf die dort beschriebenen Abbildungssysteme im folgenden nur kurz ein.

Die verschiedenen Abbildungssysteme und ihre Eigenschaften.

Wir unterscheiden vier wesentlich verschiedene elektronenoptische Abbildungsmethoden, die in Tabelle 1 mit den zugehörigen Abbildungssystemen zusammengestellt sind. Elektronenoptische Abbildung ist demnach möglich *erstens* nach der Lochkameramethode, *zweitens* durch magne-

[1]) Vorläufige Mitteilung darüber anläßlich eines Vortrags von M. Knoll im Koll. d. Inst. f. Techn. Phys. der Techn. Hochschule Berlin am 4. Juni 1931; dort wurden auch die ersten Mikrophotogramme gezeigt. Vgl. M. Knoll u. E. Ruska, Ann. d. Phys. **12**, 647, 1932; ferner E. Brüche, vorl. Mitt., Die Naturwissensch. **20**, 49, 1932.

[2]) H. Busch, Ann. d. Phys. **81**, 974, 1926; Arch. f. Elektrot. **18**, 583, 1927.

[3]) E. Ruska u. M. Knoll, ZS. f. techn. Phys. **12**, 389, 448, 1931.

[4]) M. Knoll u. E. Ruska, Ann. d. Phys. **12**, 607, 1932.

[5]) E. Brüche, Die Naturwissensch. **20**, 49, 353, 1932.

Tabelle 1. Übersicht der abbildenden elektronenoptischen Systeme.

Art der Abbildung		Form des abbildenden Systems	Lage des Bildes zum Gegenstand	Abbildungsmaßstab
Durch Lochkameramethode (feldfrei)		Lochblende	umgekehrt	beliebig
Durch magnetische Felder		lange Spule	aufrecht	1 : 1
		kurze Spule	gedreht	beliebig
Durch elektrische Felder	elektrostatische Felder	Kugelflächenelektroden	umgekehrt	beliebig
		Lochelektroden		
		Kombination beider		
	Raumladungsfelder	lange Raumladungssäule (Eigenionisation)	aufrecht	1 : 1
		kurze Raumladungssäule (Eigenionisation)	umgekehrt	beliebig
		kurze Raumladungssäule (Fremdionisation)		

tische Felder, *drittens* durch elektrostatische Felder zwischen Elektroden, und *viertens* durch elektrische Raumladungsfelder.

Für ein im Verhältnis zur Strahllänge kurzes Abbildungssystem gelten wie in der Lichtoptik zwischen Gegenstandsweite a, Bildweite b, Brennweite f und Abbildungsmaßstab M die Beziehungen

$$M = \frac{b}{a} \tag{1}$$

und (außer bei der Lochblende)

$$f = \frac{a \cdot b}{a + b}. \tag{2}$$

Kommt ein zweites Abbildungssystem mit der Gegenstandsweite a' und der Bildweite b' hinzu, so wird bei Vorhandensein eines reellen Zwischenbildes (Projektionsmikroskop)

$$M = \frac{b}{a} \cdot \frac{b'}{a'}. \tag{3}$$

Wir betrachten nun getrennt die Eigenschaften der einzelnen Abbildungssysteme.

1. Abbildung durch Lochblende[1]). Das Blendenloch muß klein gegenüber dem Objekt sein (Lochkameramethode). Sie zeichnet sich durch ihre Übersichtlichkeit und Einfachheit aus (Fig. 1a), gestattet aber nur mäßige

[1]) Vgl. Anm. 4, S. 614.

Vergrößerungen und liefert bei genügender Bildschärfe nur lichtschwache Bilder.

2. *Abbildung durch lange Spule*[1]). Sie erfolgt durch das homogene Feld einer Magnetspule von der Länge des abbildenden Strahles (Fig. 1b) und

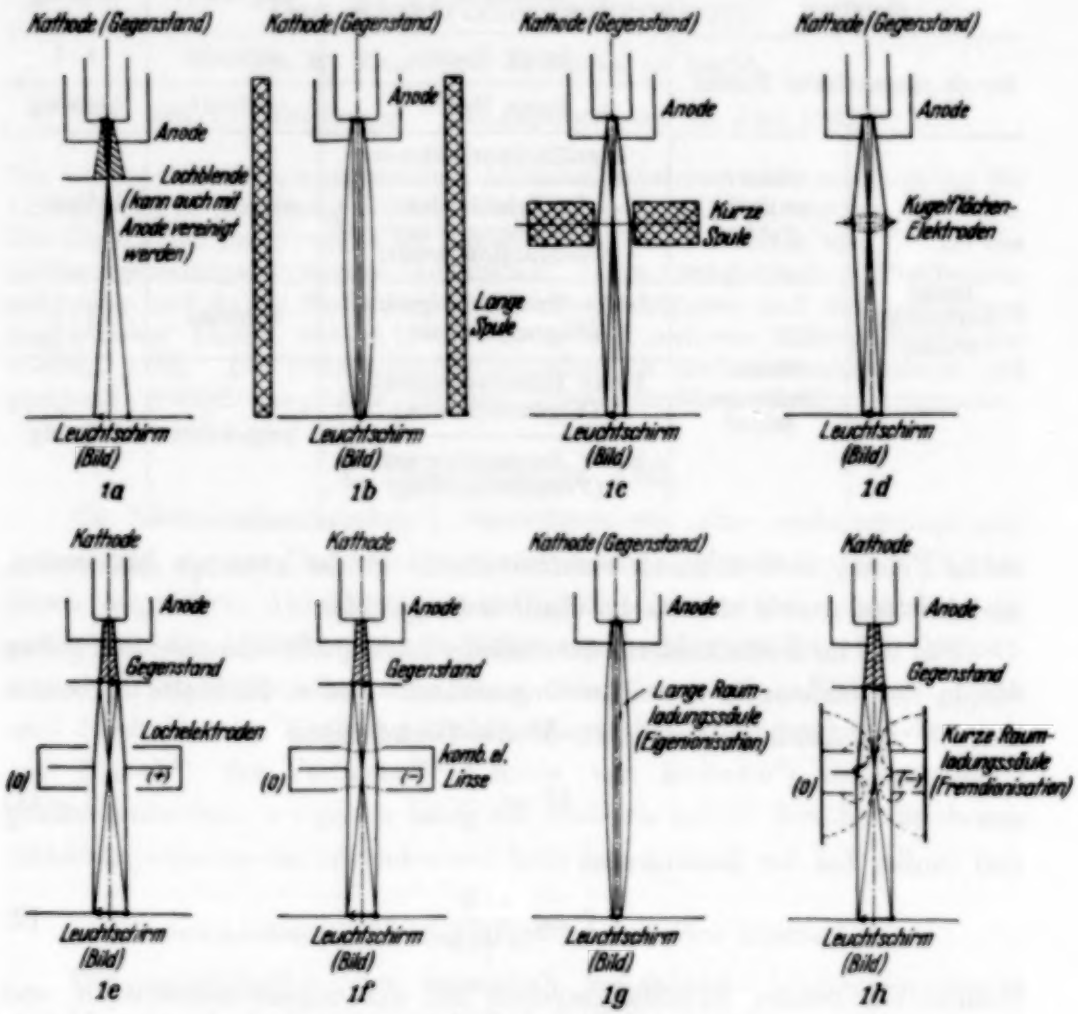


Fig. 1. Elektronenoptische Abbildungssysteme.

a) Abbildung durch Lochblende,
b) " " lange Spule,
c) " " kurze Spule,
d) " " Kugelflächenelektroden,
e) " " Lochelektroden,
f) " " Kombination von Kugelflächen- und Lochelektroden,
g) " " lange Raumladungssäule (Selbstionisation),
h) " " kurze Raumladungssäule (Fremdionisation).

ergibt ein oder mehrere Bilder in natürlicher Größe nach gleichen Teillängen des Strahles.

---

[1]) E. Wiechert, Ann. d. Phys. **69**, 739, 1899; E. Riecke, ebenda **13**, 191, 1881.

3. Abbildung durch kurze Spule[1]). Sie erfolgt durch das inhomogene Feld einer im Vergleich zur Strahllänge kurzen Magnetspule (Fig. 1c). Die Brennweite f einer solchen Spule ist dem Integral des Quadrats der magnetischen Feldstärke über die Symmetrieachse der Spule umgekehrt proportional. Für die Durchflutung J einer Spule, die als linearer Kreisleiter mit dem Durchmesser d aufgefaßt wird, ergibt sich bei einer Beschleunigungsspannung U_b der Strahlelektronen

$$J = \frac{1}{\sqrt{3\pi^3}} \frac{2c}{e/m_0} \sqrt{\frac{2e/m_0}{c^2} U_b + \left(\frac{e/m_0}{c^2} U_b\right)^2} \sqrt{\frac{d}{f}}^{2)} \tag{4a}$$

$$= 3514 \sqrt{0{,}393 \frac{U_b}{100} + \left(0{,}197 \frac{U_b}{100}\right)^2} \sqrt{\frac{d}{f}} \; (J \text{ in AW}; U_b \text{ in kV}; d, f \text{ in cm}). \tag{4b}$$

Die Qualität und Lichtstärke der mit der kurzen Spule erzeugten Bilder ist mindestens bis zu 400facher Vergrößerung mit derjenigen von durch gute Glaslinsen erzeugten Bildern vergleichbar. Die den sphärischen Fehlern von Glaslinsen entsprechenden Spulenfehler liegen bei den bisher erzielten Vergrößerungen unterhalb der Beobachtungsgrenze; die Geschwindigkeit der Elektronen ist bei genügend hoher und konstanter Beschleunigungsspannung so homogen, daß auch die chromatischen Spulenfehler bei mäßigen Vergrößerungen die Bildqualität nicht herabsetzen[3]).

4. Abbildung durch Kugelflächenelektroden[4]). Sie erfolgt durch im Vergleich zur Strahllänge kurze homogene elektrische Felder zwischen

---

[1]) Vgl. Anm. 2, 3 und 4 (S. 318); ferner E. Hammacher, Arch. f. Elektrot. **26**, 215, 1932.

[2]) Diese Beziehung wurde von uns in einer früheren Arbeit (vgl. Anm. 3, S. 318, a. a. O., S. 393) abgeleitet. Dabei war die Massenveränderlichkeit der Elektronen in der üblichen Weise nach Lenard (Handb. d. Experimentalphysik **14**, 403, 1927) berücksichtigt. Später kommen Ollendorff und Wendt in einer Arbeit: Relativistische Korrektur der Abbildungsgesetze einer magnetischen Sammellinse für Kathodenstrahlen (ZS. f. Phys. **76**, 655, 1932) zur identisch gleichen Beziehung. In einer Fußnote bezeichnen sie unsere Formel als *grundsätzlich gleich* mit der ihren, jedoch sei deren Herleitung *nicht korrekt*. Demgegenüber möchten wir feststellen, daß die angegebene Einführung der Massenkorrektion mindestens bei kleinerer Apertur, für die auch die Buschschen Ausgangsgleichungen nur Geltung haben, ebenso korrekt ist, wie diese Ausgangsgleichungen.

[3]) Der chromatische Fehler der Spule kann umgekehrt auch zur Bestimmung der Intensitätsverteilung über die Geschwindigkeiten eines inhomogenen Elektronenstrahlbündels benutzt werden.

[4]) Nach E. Ruska, vgl. Ann. d. Phys. **12**, 650, 1932. Diese Methode benutzt zur Erzielung definierter optisch wirkender elektrischer Felder erstmals Elektroden, die über den Strahlquerschnitt (in Form metallischer Netze) fortgesetzt sind.

elektronendurchlässigen Elektroden, die in Form konzentrischer Kugelflächen die entsprechenden Glaslinsen der Lichtoptik ersetzen (Fig. 1d). Bezeichnet man den Krümmungsradius einer derartigen Kugelfläche mit r, die Linsenspannung mit U_0 und die Eintrittsspannung der Elektronen in die Linse mit U_b, so gilt für $f \gg r$:

$$f \approx r \frac{U_b}{U_0} \text{ (Bikonvex- bzw. Bikonkavlinse)} \tag{5}$$

und

$$f \approx 2r \frac{U_b}{U_0} \text{ (Plankonvex- bzw. Plankonkavlinse).} \tag{6}$$

Mit sehr feinmaschigen Netzelektroden lassen sich durch derartige elektrische Linsen brauchbare Bilder erzeugen. Die durch Verzerrung des sonst homogenen Feldes in der unmittelbaren Umgebung der Netzdrähte und durch die endliche Dicke der Doppelflächenschicht entstehenden Abbildungsfehler sowie die teilweise Absorption der auftreffenden Strahlung durch die Netzflächen sind die Ursache, daß Qualität und Intensität der Bilder bei dieser Methode beträchtlich geringer sind als bei der Abbildung durch kurze Spulen[1]).

5. Abbildung durch Lochelektroden[2]). Sie erfolgt durch das im Verhältnis zur Strahllänge kurze, inhomogene elektrostatische Feld in der Umgebung einer oder zwischen mehreren Lochscheibenelektroden (Fig. 1e) und beruht auf der kugelähnlichen Form, welche die Äquipotentialflächen auf der der Gegenelektrode abgewandten Seite einer Blendenöffnung annehmen[3]) (Fig. 2). Ihre Brennweite läßt sich ebenfalls nach Gleichung (6) angeben, wenn aus der genauen Rechnung des Feldverlaufs ein mittlerer Krümmungsradius r der Äquipotentialflächen definiert wird.

Da bei dieser Form der elektrischen Linse zur Ausbildung kugelförmiger Äquipotentialflächen keine Netze benötigt werden, sind die hierdurch verursachten Bildfehler und die Absorption nicht vorhanden, so

---

[1]) Konstruktive Verbesserungen an der Linsenanordnung und Verwendung sehr feiner Netze haben inzwischen zu einer beträchtlichen Steigerung der Bildqualität geführt.

[2]) Diese Methode ist gleichzeitig und unabhängig von E. Brüche (mündliche Mitteilung), C. J. Davisson u. C. J. Calbick, Phys. Rev. **38**, 585, 1931 (kurzer Sitzungsbericht) und, insbesondere in der nach außen feldfreien Dreielektrodenform nach Fig. 1e und 2, von M. Knoll (Ann. d. Phys. **12**, 625, 1932 und ATM, Arch. f. Techn. Messen, J 834—5, 1932) angegeben worden.

[3]) Über die Berechnungsmethoden derartiger Felder vgl. F. Ollendorff, Potentialfelder der Elektrotechnik, Berlin, Julius Springer, 1932, S. 297. Die exakte Durchrechnung des Feldverlaufs Fig. 2 verdanken wir Herrn Dipl.-Ing. Wendt.

daß damit gute Abbildungen erzielt werden können[1]). Allerdings sind auch diese der optischen Qualität nach geringer als die durch eine kurze Sammelspule entworfenen. Der Grund dafür liegt in den Fehlern, die durch die

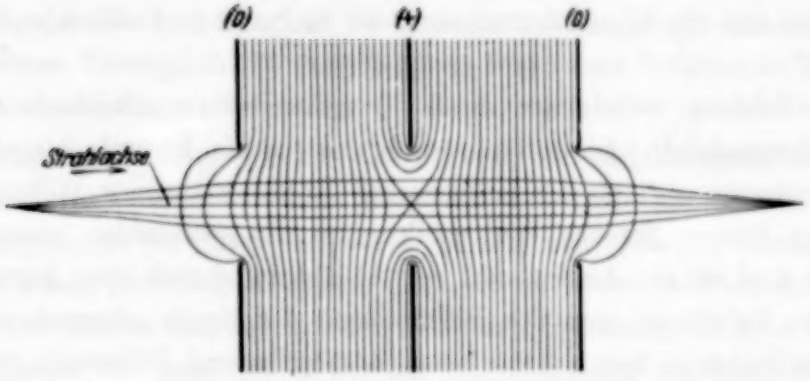


Fig. 2. Feldverteilung und angenäherter Verlauf der von einem Punkte ausgehenden Einzelstrahlen an einer elektrischen Linse nach dem Lochelektrodenprinzip (bei kleiner Brennweite). Mittelelektrode positiv gegenüber den Außenelektroden.

endliche Schichtdicke derartiger Linsen und durch die Abweichung von der aus optischen Gründen zu fordernden Feldform entstehen[2]).

6. Abbildung durch Kombination aus Kugelflächen- und Lochelektroden. Derartige kombinierte elektrische Linsen sind grundsätzlich deshalb möglich, weil auch die Wirkung von Lochelektroden auf der kugelähnlichen Ausbildung der Äquipotentialflächen beruht. Eine solche Kombination besteht z. B. aus einer bikonkaven Netzelektrode mit innenliegender Lochelektrode (Fig. 1f). Diese Art elektrischer Linsen hat gegenüber solchen nach Fig. 1d den Vorteil geringerer Absorption, gegenüber solchen nach Fig. 1e den Vorteil strenger kugelförmiger Äquipotentialflächen bei gleichzeitiger axialer Beschränkung des abbildenden elektrischen Feldes.

7. Abbildung mittels einer durch Ionisation des Strahles selbst gebildeten „langen" Raumladungssäule. Sie erfolgt durch das zum abbildenden Strahl radiale elektrische Feld, das längs des ganzen Strahles durch die aus positiven Ionen und Elektronen gebildete axialsymmetrische Raumladung erzeugt wird (Fig. 1g). Im Brennfleck eines raumladungskonzentrierten Kathoden-

---

[1]) E. Brüche, Die Naturwissensch. **20**, 49 und 353, 1932.

[2]) Wieweit diese Fehler (etwa durch entsprechende Ausbildung der Kantenform der Blendenöffnung oder durch Gegeneinanderschalten zweier oder mehrerer Blendenöffnungen) verkleinert werden können, müssen weitere Untersuchungen ergeben.

strahls[1]) erkennt man bei genauer Beobachtung auf dem Leuchtschirm das Strukturbild der Kathode. Daraus ist zu schließen, daß das aus positiver und negativer Raumladung gebildete elektrische Feld eine Ablenkung jedes einfallenden Strahles proportional seinem Einfallswinkel hervorruft, daß dieses also die Eigenschaften einer im Maßstab 1 : 1 abbildenden Linse besitzt[2])[3]).

8. Abbildung mittels der durch Fremdionisation gebildeten „kurzen" Raumladungssäule[4]). Sie erfolgt durch das radiale Raumladungsfeld, das durch Ionisation mittels der langsameren Elektronen einer Hilfsentladung auf einer kurzen Strecke des abbildenden Hauptstrahles erzeugt wird (Fig. 1h) und ist ein Analogiefall zur Abbildung durch eine kurze Spule. Wie diese liefert sie (von der Bilddrehung der Spule abgesehen) seitenverkehrte Bilder in dem durch Gegenstandsweite und Bildweite gegebenen Abbildungsmaßstab.

Der hier gegebenen Zusammenstellung abbildender Systeme für Elektronen sowie dem Strahlengang der zugehörigen Bilder ist der Fall der einfachen reellen Abbildung durch ein einziges abbildendes System, also durch eine *Sammel*wirkung, zugrunde gelegt. Gemeinsam ist allen Systemen, mit Ausnahme der Lochblende (Lochkameramethode), die weite Variationsfähigkeit der Brennweite und damit die Möglichkeit, verschiedene Strahlquerschnitte (Strahlenquelle und andere Querschnitte) abzubilden. Selbstverständlich können aus diesen Elementen kompliziertere optische Anordnungen, wie beispielsweise ein Projektionsmikroskop (mit zweistufiger Vergrößerung durch zwei Sammellinsen mit Zwischenbild), zusammengesetzt werden. Scheiden wir für solche Zusammensetzungen Lochblende, lange Spule und lange Raumladungssäule aus, so bleiben die wirklichen Linsen übrig. Von diesen ergibt das kurze Magnetfeld nur eine *Sammel*linse, während die verschiedenen Formen elektrostatischer Sammelfelder sämtlich durch Umpolen in *Zerstreuungs*linsen verwandelt werden können und daher wesentlich erweiterte Möglichkeiten für die Zusammensetzung elektronenoptischer Anordnungen bieten. Außerdem ist es nur mit elektrostatischen

[1]) Über raumladungskonzentrierte Elektronenstrahlen („Fadenstrahlen") vgl. A. Wehnelt, Ann. d. Phys. **14**, 463, 1904; W. Westphal, ebenda **27**, 586, 1908; B. Johnson, Journ. Opt. Soc. Amer. **6**, 701, 1922; E. Brüche, ZS. f. Phys. **614**, 186, 1930.

[2]) Eine eingehende rechnerische Bestätigung über diese Auffassung des Feldverlaufs hat F. Ollendorff gegeben (mündliche Mitteilung).

[3]) Selbstverständlich wird dabei der Abbildungsmaßstab wie bei der Abbildung mit langen Magnetspulen durch die Wirkung des Beschleunigungsfeldes etwas modifiziert.

[4]) B. v. Borries u. E. Ruska, ZS. f. Phys. **76**, 649, 1932.

Linsen möglich, Gegenstands- und Bildraum durch das abbildende System in optisch verschieden dichte Medien (verschiedene Elektronengeschwindigkeiten) zu trennen[1]). Das kurze elektrische Raumladungsfeld kann nur als *Sammel*linse verwendet werden, da seine Polarität von der natürlichen Verteilung der Raumladung im Elektronenstrahl abhängt, die infolge der verschiedenen Beweglichkeit der positiven Ionen und Elektronen dem Vorzeichen nach festliegt.

Eine andere (nicht optische) Einteilung der Abbildungssysteme muß nach ihrer Anwendbarkeit und Eignung innerhalb des ganzen Druckspannungsgebiets, in dem ungestört geometrisch-optischer Strahlverlauf bestehen kann, getroffen werden. Denn da entweder (wie bei der Untersuchung von kalten Kathoden) nur bestimmte Spannungsbereiche in Frage kommen, oder da man (etwa bei der Untersuchung durchstrahlter oder bestrahlter Objekte) die Abhängigkeit bestimmter Erscheinungen von der Geschwindigkeit der Strahlen untersuchen will, ist die Geschwindigkeit der abbildenden Elektronenstrahlen nicht frei wählbar. Sowohl *Lochblende* wie *Magnetspule* können innerhalb des ganzen Druck-Spannungsbereichs zur Abbildung verwendet werden, wo geradliniger Verlauf der Einzelstrahlen vorherrscht. Die Anwendbarkeit von *Raumladungen* zur elektronenoptischen Abbildung ist auf einen relativ schmalen Druck-Spannungsbereich begrenzt. Von den *elektrostatischen* Linsen können die nach außen durch feinmaschige Netze abgeschlossenen Kugelflächenelektroden wegen der geringeren Gefahr einer Gasentladung bei gleichem Druck mit höheren Spannungen betrieben und daher für höhere Strahlspannungen verwendet werden als reine *Loch*elektroden.

Allgemeine Bedingungen für fehlerfreie Abbildung.

Neben der Fehlerfreiheit der Abbildungssysteme muß noch eine Reihe allgemeiner Bedingungen erfüllt sein, wenn das Elektronenbild dem abgebildeten Objekt geometrisch ähnlich sein soll. Zunächst muß bei Kathodenabbildung das beschleunigende elektrische Feld in der Umgebung der Kathode möglichst homogen sein. Außerdem muß der Verlauf der Einzelstrahlen außerhalb der abbildenden Systeme geradlinig sein und darf nicht durch Abstoßungskräfte zwischen den einzelnen Strahlelektronen, durch

---

[1]) Dies ist z. B. wichtig für die Emissionsuntersuchung von Niederspannungskathoden oder bei der Bestrahlung beobachteter Objekte mit langsamen Elektronen, weil die das Leuchtschirmbild erzeugende Energie dadurch größer als die Ausgangsenergie gemacht werden kann. Auch der umgekehrte Fall mag für gewisse Zwecke Bedeutung erlangen.

Richtungsänderung einzelner Elektronen an vorhandenen Gasmolekülen (Streuung) oder durch den Einfluß elektrischer und magnetischer Felder gestört werden.

1. Form des Beschleunigungsfeldes bei Kathodenabbildung. Busch[1]) hat darauf hingewiesen, daß für die Abbildung einer *Kathode* mit der magnetischen Spule das Beschleunigungsfeld der Elektronen in Betracht gezogen werden muß und theoretisch gezeigt, daß ein homogenes elektrisches Feld zwischen Gegenstand und Spule zwar den Abbildungsmaßstab verändert, aber die Abbildung selbst nicht stört. Um die Kathodenemission gleichzeitig in ihrer ganzen Ausdehnung scharf auf dem Bild zu erhalten, muß je nach der Form des Leuchtschirms die Vorderseite der Kathode die Form einer senkrecht zur Strahlachse liegenden ebenen bzw. schwach kugelförmig gewölbten Fläche besitzen. Außerdem aber dürfen, wie man leicht einsieht, die Äquipotentialflächen zwischen Kathode und Anode innerhalb des Strahlbereichs nicht beliebig, wenn auch axialsymmetrisch, verlaufen, sondern müssen die Form von Ebenen oder Kugelflächen haben, wenn keine zusätzlichen Abbildungsfehler durch das Beschleunigungsfeld entstehen sollen. Für die Untersuchung im Elektronenmikroskop liegt es also nahe, der Kathodenoberfläche in Richtung der Gegenstandsebene eine etwas größere Ausdehnung zu geben. Auf diese Weise kann dann erstens (durch mechanische Bearbeitung der Kathodenoberfläche) die gewünschte kontinuierliche Form der Äquipotentialflächen auch über das Gegenstandsfeld hinaus, zweitens (durch die damit verknüpfte Herabsetzung der Feldstärke) eine Minderung des Einflusses der von der Form des Objektträgers abhängigen Äquipotentialflächen auf die Elektronenbahnen erreicht werden.

Fig. 3 zeigt das Beschleunigungsfeld[2]) der auf Grund dieser Überlegungen benutzten Elektrodenform, die sich bei Emissionsuntersuchungen an kalten Kathoden[3]) wie an Glühkathoden[4]) gleich gut bewährt hat. Die parallelen Äquipotentialflächen gehen in einiger Entfernung von der Kathode in axialsymmetrische Kugelflächen über. Da dieser Teil des Beschleunigungsfeldes seiner Wirkung auf den Gesamtstrahl nach ledig-

---

[1]) H. Busch, Arch. f. Elektrot. **18**, 588, 1927.

[2]) Herrn Dipl.-Ing. H. Knoblauch sind wir für die Ausmessung des elektrostatischen Feldbildes im elektrolytischen Topf zu Dank verpflichtet.

[3]) Über eine im Hochspannungslaboratorium der Techn. Hochschule Berlin laufende Untersuchung der Emission derartiger Kathoden im Elektronenmikroskop wird demnächst berichtet werden.

[4]) Vgl. die nachfolgende Arbeit.

lich einer Zerstreuungslinse gleichkommt, die noch vor den eigentlichen Abbildungssystemen liegt, bedeutet dies für die Abbildung keine Störung.

2. Elektrostatische Abstoßungskraft. Auf alle außerhalb der Symmetrieachse des Kathodenstrahlbündels sich bewegenden Elektronen wirkt nach der Theorie eine radial nach außen gerichtete Kraft. Diese ruft je nach der Länge und Stromdichte des Strahlbündels eine zunehmende Abweichung der Einzelstrahlen von der geradlinigen Bahn nach außen hervor[1]). Die durch sie verursachte Strahlverbreiterung tritt jedoch auch bei relativ niedriger Elektronengeschwindigkeit nicht störend in Erscheinung, da

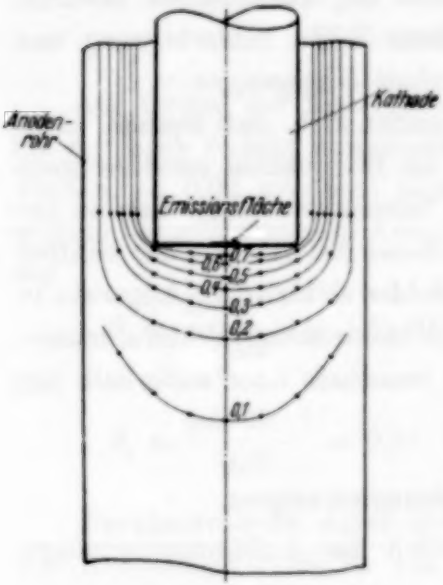


Fig. 3. Beschleunigungsfeld für Emissionsuntersuchungen.

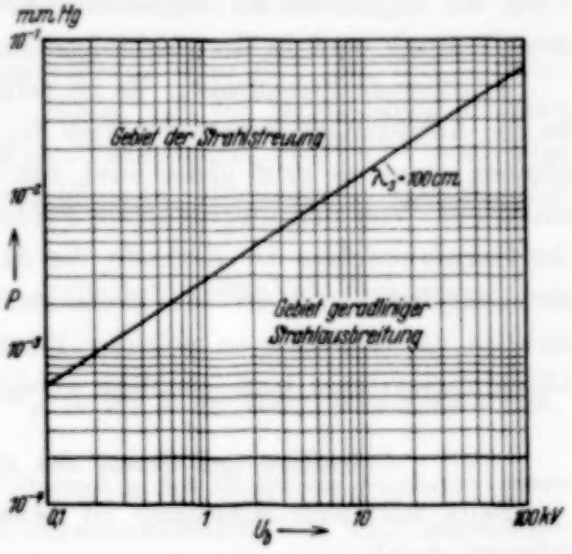


Fig. 4.
Verwendungsbereich des Elektronenmikroskops.
Druck/Spannungsgrenze für eine mittlere freie Weglänge von 100 cm in Luft. In dem Gebiet unterhalb der Grenzkurve herrscht überwiegend geradlinige (optische) Ausbreitung der Einzelstrahlen.

schon bei außerordentlich kleinen Stromdichten ($j \approx 10^{-5}$ A/cm^2) eine genügende Bildhelligkeit auf dem Leuchtschirm zu erhalten ist.

3. Streuung. Der Zusammenstoß einzelner Elektronen mit Gasmolekülen verschlechtert die Bildqualität, sobald ein größerer Bruchteil der Elektronen des Strahlbündels dadurch eine Richtungsänderung erleidet. Maßgebend für die Richtungsänderung ist der Wirkungsquerschnitt der Gasmoleküle bzw. die ihm entsprechende mittlere freie Elektronenweglänge. Diese ist dem Gasdruck umgekehrt proportional und nimmt

[1]) Experimentell ist dieser Effekt übrigens unseres Wissens bisher noch nicht nachgewiesen worden.

oberhalb 100 Volt mit wachsender Spannung zu[1]). In Fig. 4 sind die zu einer mittleren freien Elektronenweglänge von 100 cm gehörigen Druck- und Spannungswerte nach ihrem Absolutwert aufgetragen; der Bereich unterhalb der Grenzkurven entspricht also ungefähr dem mit Rücksicht auf die Streuung zur Verfügung stehenden Verwendungsgebiet des Elektronenmikroskops. Wie man sieht, ist auch noch bei relativ hohen Drucken ein Arbeiten möglich, wenn genügend hohe Spannungen angewendet werden. Selbstverständlich hat die gezeichnete Kurve nicht den Charakter einer scharfen Grenze, sondern sie charakterisiert nur das Gebiet, von dem ab die Streuung eine stetige Abnahme der Bildqualität bewirkt. Über die experimentell festgestellte Art dieser Bildverschlechterung und ihre Deutung wird in der nachfolgenden Arbeit eingegangen.

4. Störende Fremdfelder. Es ist selbstverständlich, daß fremde, nicht zu den Abbildungssystemen gehörige Felder die Bildqualität verschlechtern können, wenn sie groß genug sind, um die Bahnen der Elektronen zu beeinflussen. Von den magnetischen Feldern dieser Art müssen der Einfluß des Heizstromfeldes der Kathode, der Streufelder elektrischer Apparate in der Umgebung und der des Erdfeldes, von elektrischen Feldern hauptsächlich die Aufladungen isolierter Flächen innerhalb oder außerhalb der Abbildungssysteme berücksichtigt werden.

Definition und Grenze des Auflösungsvermögens.

Beim normalen Mikroskop ist bekanntlich das Auflösungsvermögen definiert durch

$$d_n = \frac{\lambda}{A}\,(\mathrm{cm}), \tag{7}$$

wenn λ die Wellenlänge des abbildenden Lichtes und A die Apertur des vom Objektiv noch aufgenommenen Strahlkegels bezeichnet. Für $\lambda = 0{,}550\ \mu$ und die beim normalen Mikroskop erreichbare Apertur $A = 1{,}3$ ergibt sich hieraus als durchschnittlicher Absolutwert

$$d_n \approx 0{,}4\ \mu.$$

Wir können nun in entsprechender Weise das Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops abschätzen, indem wir von der geometrischen Lichtoptik mittels des Begriffs der de Broglie-Welle zur geometrischen Elektronenoptik übergehen. In diesem Falle müßte der Absolutwert dieses (theoretischen) Auflösungsvermögens ebenfalls auf Grund der Abbéschen Bedingung (7) definiert werden, wonach der Winkel, den ein gebeugter

[1]) Über die Gesetzmäßigkeit dieser Zunahme vgl. F. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen. Tabelle 15, S. 181. Berlin 1925.

Strahl mit der Strahlachse einschließt, nicht größer sein darf als der Winkel u, welcher der (mit Rücksicht auf fehlerfreie Abbildung zulässigen) Apertur $A = \sin u$ der Elektronenlinse entspricht.

Die de Broglie-Wellenlänge der abbildenden Elektronen ist

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{U_b}} \cdot 10^{-8}\,\text{cm},$$

wenn U_b die Beschleunigungsspannung der Elektronen in Volt bezeichnet. Dies ergibt für

$$U_b = 1500 \text{ Volt}: \quad \lambda = 3 \cdot 10^{-5}\,\mu,$$
$$U_b = 75000 \text{ Volt}: \quad \lambda = 4{,}5 \cdot 10^{-6}\,\mu.$$

Auf Grund der bisherigen Versuchsergebnisse läßt sich die Apertur, bei der noch richtig ausgezeichnete Bilder mit der Magnetspule erhalten werden, zu 0,02 angeben; aller Wahrscheinlichkeit nach wird noch eine weitere Vergrößerung der Apertur möglich sein. Mit diesen Werten erhalten wir

$$d_e \approx \frac{3 \cdot 10^{-5}}{0{,}02} = 1{,}5 \cdot 10^{-3}\,\mu = 15\,\text{Å} \text{ für 1500 Volt-Elektronen}$$

und

$$d_e \approx \frac{4{,}5 \cdot 10^{-6}}{0{,}02} = 0{,}22 \cdot 10^{-3}\,\mu = 2{,}2\,\text{Å} \text{ für 75000 Volt-Elektronen.}$$

Die theoretische, durch die Wellennatur des Elektrons gegebene *Grenze* des Auflösungsvermögens des Elektronenmikroskops ist also mindestens zwei bis drei Größenordnungen größer als die des normalen Mikroskops und liegt schon bei atomaren Dimensionen. Ob dieses hohe Auflösungsvermögen auch zur Sichtbarmachung von Strukturen dieser oder ähnlicher Größenordnungen ausgenutzt werden kann, ist nach dem jetzigen Stand der Untersuchungen nicht zu entscheiden und bleibt einer Weiterführung der Methodik vorbehalten, die neben dem genauen Studium der Abbildungsfehler auch eine Steigerung der Intensität der Elektronenquelle umfassen muß. Untersuchungen nach dieser Richtung sind im Gange.

II. Experimenteller Teil.

Magnetisches Elektronenmikroskop.

Als Abbildungssystem wurde die kurze Magnetspule gewählt wegen der weitgehenden Freiheit von Abbildungsfehlern, der leichten Einstellbarkeit außerhalb des Vakuums, des weiten Verwendungsbereichs bei den verschiedensten Drucken und Spannungen und der Möglichkeit, rasch von

großen zu kleinen Vergrößerungen überzugehen[1]). Fig. 5 zeigt eine zweckmäßige Bauart des Mikroskops für schnelle Elektronen (10 bis 100 kV). Es besteht aus einem Metallrohr mit oben angesetzter Ionenröhre[2]), die als Strahlenquelle für die Untersuchung bestrahlter Objekte oder als selbstemittierendes Untersuchungsobjekt verwendet wird.

Zur Erzeugung der Elektronenbilder auf dem am Boden des Metallrohres befindlichen Leuchtschirm dienen eisengekapselte Sammelspulen, die „Objektivspule" (mit einem möglichst kleinen Innendurchmesser), und die größere „Projektionsspule", welche das durch die Objektivspule in Höhe des Okularmikrometers erzeugte Zwischenbild weiter vergrößert. Eine Vergrößerung in zwei Stufen ergibt bei einer bestimmten geforderten Gesamtvergrößerung bei gleicher kleinster Spulenbrennweite eine bedeutend kürzere Länge des Mikroskops; für geringe Vergrößerungen kommt man mit der Objektivspule allein aus. Die oberhalb der Objektivspule sichtbare „Kondensorspule" dient in Analogie zur Anordnung beim normalen Mikroskop zur Strahlsammlung der „Beleuchtungsquelle" auf das Objekt.

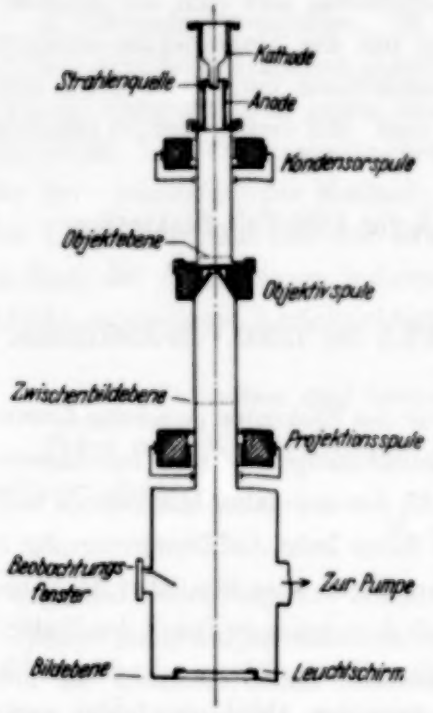


Fig. 5. Magnetisches Elektronenmikroskop mit kalter Kathode.

Als Leuchtschirm zur Sichtbarmachung der Elektronenbilder dient (wegen der großen Strukturfeinheit) bei schnelleren Elektronen (> 25 kV) eine Glasplatte, die durch Kathodenzerstäubung mit einer Metallschicht von etwa 100 mμ versehen ist[3]). Diese mit der Anode verbundene Schicht verhindert die Aufladung des Schirms und erhöht durch Reflexion an dem Metallspiegel die Lichtstärke der Fluoreszenzbilder. Der Glasschirm ist möglichst dünn ($< 0{,}1$ mm) zu wählen, damit er bei intensiver Bestrahlung unter der Er-

[1]) E. Brüche hat aus unserer Arbeit (Anm. 4, S. 318) geschlossen (Anm. 5, S. 355), wir hätten uns allgemein gegen die Möglichkeit guter Vergrößerungen durch elektrische Linsen ausgesprochen. Wir möchten an dieser Stelle darauf hinweisen, daß wir diesen Schluß nur für eine spezielle Form elektrischer Linsen (Netzelektroden) gezogen haben.

[2]) M. Knoll, H. Knoblauch u. B. v. Borries, Elektrot. ZS. **51**, 966, 1930.

[3]) Vgl. M. Knoll u. E. Ruska, a. a. O., S. 613.

wärmung nicht zerspringt (Deckglasmaterial). Solche Glasschirme ergeben sehr saubere und kontrastreiche Bilder, da der noch im Strahl vorhandene Anteil langsamer Elektronen (chromatische Aberration!) und die Sekundärelektronen an der Erregung der Fluoreszenz verhindert werden.

Die Mikrophotographie der Elektronenbilder wird durch geringfügige Schwankungen der Beschleunigungsspannung (Änderung der Bildgröße und -schärfe) leicht gestört; bei Verwendung gleichgerichteter Wechselspannung ist also auf eine genügende Größe der Ausgleichskapazität zu achten. Eine weitere Störungsursache sind kleine mechanische Erschütterungen der Apparatur; es genügt bei 100facher Vergrößerung eine Amplitude der mechanischen Störschwingungen in der Gegenstandsebene von 10^{-2} bis 10^{-3} mm, um die Aufnahme bzw. das Leuchtschirmbild unscharf werden zu lassen. Durch möglichst kurze und kräftige Ausbildung der Mikroskopröhre bei entsprechender Starrheit der Kathode und der abbildenden Systeme können die Schwingungen innerhalb der Apparatur herabgesetzt werden; die Anregungsamplitude wird durch die Einschaltung elastischer Zwischenglieder in die Pumpleitung (zur Unterdrückung der Siedestöße des Quecksilbers) und (bei unruhigen Fundamenten, vgl. die nachfolgende Arbeit) in die Haltevorrichtung der Mikroskopröhre verkleinert. Schließlich ist für eine starre Verbindung des Aufnahmeapparates mit dem Mikroskop zu sorgen.

Ausführung magnetischer Linsen.

Wie beim normalen Mikroskop muß auch beim Elektronenmikroskop die Objektivlinse eine besondere Form erhalten, wenn starke Vergrößerungen erreicht werden sollen. Die Brennweite einer kurzen Spule mit annähernd quadratischem Wicklungsquerschnitt ergibt sich aus (4) zu

$$f \approx 62500 \frac{U_b \cdot d}{I^2} \text{ (cm)},$$

worin U_b die Beschleunigungsspannung (Kilovolt), d den mittleren Spulendurchmesser (Zentimeter) und I den gesamten Strom durch den Wicklungsquerschnitt (Durchflutung in A) bedeutet.

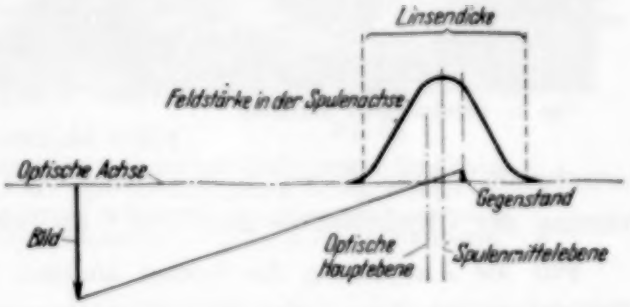


Fig. 6.
Abbildung durch kurze Spule bei zu großer „Linsendicke".

In Fig. 6 ist die Feldstärke in der Spulenachse über der Strahlachse als Abszisse aufgetragen. Verkleinert man zwecks starker Vergrößerung die Brennweite, vergrößert man also den Strom, so gelangt man bald zu

einem Punkt, wo die Gegenstandsweite, die bei starker Vergrößerung immer nur wenig größer ist als die Brennweite, ganz in das wirksame Spulenfeld hereinfällt. Damit kommt ein Teil des Spulenfeldes jenseits des Gegenstandes zu liegen und trägt daher nichts mehr zur optischen Wirkung bei, so daß die optische Hauptebene aus der Mittelebene der Spule heraus immer weiter vom Objekt weggerückt wird. Es ist also selbst bei sehr starken Strömen unmöglich, die Brennweite unter einen gewissen Betrag zu bringen, wenn die „Linsendicke" nicht genügend verkleinert werden kann.

Umgibt man die Spule mit einem Eisenmantel[1]), der nur im Innenrohr durch einen kurzen Schlitz unterbrochen ist, so liegt praktisch die ganze magnetische Spannung an diesem Schlitz. Die wirksame Feldlänge ist jetzt nur noch statt dem mittleren Spulendurchmesser etwa dem Innendurchmesser der Spulenkapselung proportional. Für die axiale Schlitzbreite ergibt sich ein Optimum (geringste Feldlänge bei gegebenem Strom und gleichzeitig geringster Strom für gegebene Brennweite) bei einem bestimmten Bruchteil dieses Innendurchmessers.

Eine weitere Verkürzung des Spulenfeldes kann (jetzt bei beliebigen Wicklungsquerschnitten) nur noch durch Verkleinern der Spulenbohrung erfolgen. Um diese möglichst weit treiben zu können (höchstens bis zum Durchmesser des abbildenden Elektronenbündels) kann man die vakuumdicht gekapselte Spule als Ganzes ins Vakuum bringen oder (unter Verzicht auf die Einstellbarkeit) die Eisenkapselung von außen durch die Wand der Vakuumröhre hindurch in Form von Polschuhen fortsetzen[2]). Eine derartige (noch nicht experimentell erprobte) Ausführung der Objektivspule zeigt Fig. 7 im Schnitt.

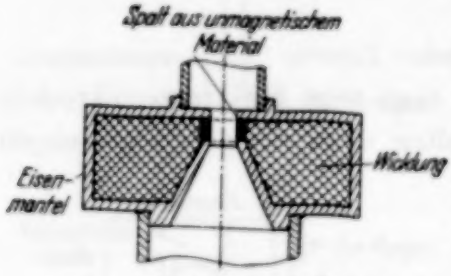


Fig. 7. Objektivspule (Schnitt).

Für die Ausbildung der beiden anderen Spulen eines vollständigen Elektronenmikroskops, also der Kondensorspule und der Projektionsspule, gelten sinngemäß ebenfalls die obigen Ausführungen. Diese Spulen müssen indessen mit einer wesentlich größeren Bohrung ausgeführt

[1]) Vgl. E. Ruska u. M. Knoll, a. a. O., S. 448.

[2]) Dies gibt durch Bohrungen in den Polschuhen die Möglichkeit, den Strömungsquerschnitt zwischen Entladungsröhre und Mikroskopröhre größer zu machen als den freien Linsenquerschnitt, was in gewissen Fällen von Wichtigkeit sein kann.

werden, die Projektionsspule beispielsweise mit einem Durchmesser, der mindestens so groß wie das gewünschte Zwischenbild ist. Bei diesen Spulen ist meist eine Aufhängung nötig, die eine genau koaxiale Ausrichtung zu dem (etwa durch das Erdfeld gekrümmten) Strahlbündel ermöglicht. Bewährt hat sich dafür eine kardanische Aufhängung der Spule, die im ganzen noch quer zum Strahl verschoben werden kann (bei Projektionsspule und Kondensorspule Fig. 5 angedeutet).

Mikrophotogramme.

Fig. 8a zeigt ein über eine runde Blende gespanntes Molybdändrahtnetz, das durch ein mittels der Kondensorlinse konzentriertes Strahlbündel einer Metallentladungsröhre von hinten „beleuchtet" wurde. Zum Vergleich wurde in einem gewöhnlichen Projektionsmikroskop (Zeiss) dieselbe Netzblende in gleicher Vergrößerung aufgenommen (Fig. 8b). Man sieht, daß

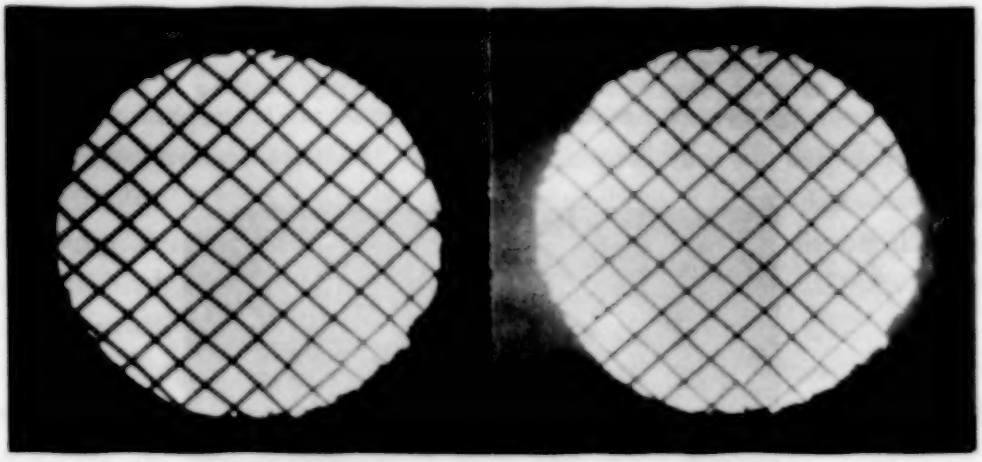


Fig. 8a. Fig. 8b.

Fig. 8. Vergleich zwischen elektronen- und lichtoptischer Abbildung. Molybdändrahtnetz, Drahtabstand 0,3 mm, 12fach in einer Stufe auf vergoldetem Glasleuchtschirm vergrößert; Beschleunigungsspannung 70 kV. a) durch Elektronenmikroskop. b) durch normales Mikroskop.

die Bildqualität der elektronenoptischen Aufnahme eher besser ist, insbesondere wegen der größeren Kontraste. Fig. 9 zeigt ein in gleicher Weise aufgenommenes Netzbild in 150facher Vergrößerung. Die hier noch merkbare Unschärfe (das in der Abbildung noch sichtbare feinmaschigere Netz ist das nur einstufig vergrößerte Bild eines Netzes in der Zwischenbildebene des großen Netzes) rührt von Erschütterungen der Apparatur durch die Pumpe her. Für das Auge war das Schirmbild zwar unruhig, aber scharf; auf dem Leuchtschirm konnten noch gute Netzbilder bis zu 400facher

Vergrößerung und bis zu 30 cm Durchmesser beobachtet werden. Fig. 10 zeigt das Bild des Emissionsgebiets auf der Oberfläche der Aluminiumkathode einer Ionenröhre. Zur Feststellung des Abbildungsmaßstabs und

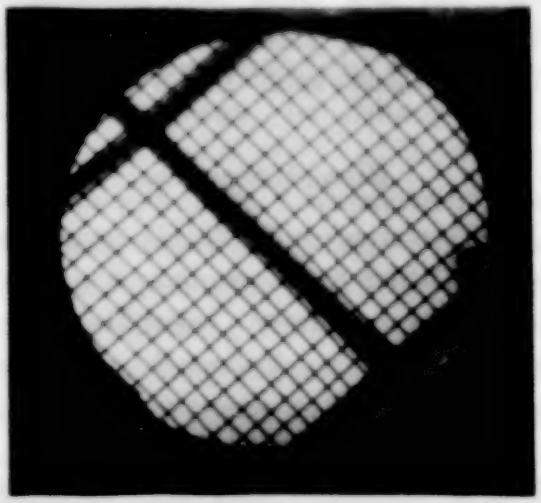


Fig. 9. Molybdändrahtnetz, Drahtabstand 0,3 mm, Vergrößerung 10 fach und 150 fach in einer bzw. zwei Stufen; Beschleunigungsspannung 65 kV (vergoldeter Glasleuchtschirm).

Fig. 10. Bild der Emissionsfläche einer parallel geritzten kalten Kathode, Gitterabstand 0,3 mm; Vergrößerung 15 fach; Beschleunigungsspannung 65 kV (vergoldeter Glasleuchtschirm).

zur Kontrolle der geometrischen Ähnlichkeit der Abbildung war auf der polierten Oberfläche der Kathode ein Gitter ($d = 0{,}3$ mm) mit der Teilmaschine eingeritzt (Objektmikrometer).

III. Untersuchungsmethoden und Anwendungen.

Im folgenden sind einige Untersuchungsmethoden und Anwendungen des Elektronenmikroskops zusammengestellt.

1. Durchstrahlungsmethode. Die Gegenstandsebene liegt zwischen Strahlenquelle und Abbildungssystem; das Strahlbündel durchdringt den zu untersuchenden Gegenstand und wird gegebenenfalls durch ein Sammelsystem (z. B. eine Kondensorspule) auf diesen konzentriert. Die Methode entspricht der Beleuchtung im durchfallenden Licht beim normalen Mikroskop.

Anwendungen: Beobachtung feiner Gitterstrukturen, kleinster Öffnungen, Dichteunterschiede und Korngrenzen dünner Schichten.

2. Bestrahlungs- (Reflexions-) Methode. Die Strahlenquelle liegt seitlich zwischen Gegenstandsebene und Abbildungssystem; das Strahlbündel wird von der Oberfläche des zu untersuchenden Körpers zurückgeworfen. Die Methode entspricht der Beleuchtung im reflektierten Licht beim normalen Mikroskop. Die reflektierten Elektronen geben ein Bild der Oberfläche, wenn ihre Geschwindigkeit genügend homogen ist und die Oberfläche infolge ihrer Struktur Reflexionsunterschiede aufweist.

Anwendungen: Oberflächenuntersuchungen an verschiedenen Stoffen.

3. Selbstemissionsmethode. Die Strahlenquelle liegt in der Gegenstandsebene; beobachtet wird die für den untersuchten Körper charakteristische Verteilung der Elektronenemission, wobei die letztere durch Erhitzen, durch Ionenbombardement oder durch lichtelektrischen Effekt hervorgerufen wird.

Anwendungen: Beobachtung der charakteristischen Emissionsverteilung von Glühkathoden, kalten Kathoden und lichtelektrischen Kathoden in Abhängigkeit vom Kathodenmaterial, seiner Vorgeschichte und Temperatur.

4. Fremdemissionsmethode[1]). Die Strahlenquelle liegt in der Gegenstandsebene; beobachtet wird die Struktur einer zu untersuchenden Oberfläche, auf der eine hochemittierende Substanz in sehr dünner Schicht, z. B. durch Verdampfung niedergeschlagen ist, mit Hilfe der Elektronenemission dieser Schicht.

Anwendungen: Oberflächenuntersuchungen an verschiedenen Stoffen.

5. Raumladungsuntersuchungen. Die Gegenstandsebene liegt zwischen Strahlenquelle und Abbildungssystem; beobachtet werden Bilder der entsprechenden Strahlquerschnitte.

---

[1]) Angegeben von F. Houtermans.

Anwendungen: Untersuchung der Ausdehnung und Veränderung positiver und negativer Raumladungswolken; Analyse elektrostatischer Felder innerhalb der Gasentladung durch Beobachtung der Veränderung des Abbildungsmaßstabs oder der Abbildungsfehler.

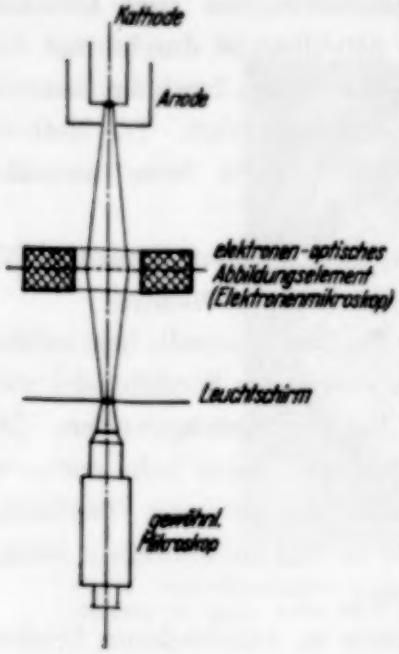


Fig. 11.
Elektronen-lichtoptische Abbildung.

6. Elektronenoptisch-lichtoptische Methode. (Kombination eines elektronenoptischen mit einem lichtoptischen Abbildungssystem, Fig. 11.)

Elektronenoptische Vergrößerung bis zu einer Zwischenstufe, Weitervergrößerung im normalen Mikroskop. Voraussetzung ist genügende Kornfeinheit des verwendeten Leuchtschirms[1]). Bei starken Vergrößerungen besteht die Möglichkeit der Kompensation der Linsenfehler des elektronenoptischen Abbildungssystems durch das lichtoptische.

Anwendungen: Alle unter 1. bis 5. genannten Anwendungen, bei welchen nur ein einziges elektronenoptisches System verwendet wird bzw. verwendet werden kann. Die Vorteile liegen in kleinen Abmessungen und leichter Handhabung, besonders dann, wenn eine größere Zahl von Objekten über längere Zeiträume untersucht werden soll (Lebensdaueruntersuchungen an Glühkathoden, kalten Kathoden oder lichtelektrischen Kathoden.)

IV. Ionenmikroskop.

Wegen der grundsätzlichen Analogie zwischen den Bahnen von Massepunkten und Lichtstrahlen[2]) müssen die Gesetzmäßigkeiten der geometrischen Elektronenoptik auch für schwerere und positiv geladene Teilchen Geltung haben. Untersuchungen mittels geometrisch-optischer Methoden lassen sich daher auch auf Ionen (einfach und mehrfach geladene, positive und negative) ausdehnen; doch ist die Stärke der Abbildungsfelder, die in

[1]) Bei genügend schnellen Elektronen werden zweckmäßig metallisierte Glasleuchtschirme benutzt.

[2]) Vgl. Hamiltons Theorie der Optik inhomogener Medien und seine aus dieser entwickelte Theorie der Mechanik in E. T. Whittaker, Analytische Dynamik (Deutsche Ausgabe: Berlin, Julius Springer, 1924), Kap. 11, S. 306ff.

beiden Fällen aufgewandt werden müssen, verschieden. Bezeichnen wir die Masse des Elektrons mit m_{El}, die eines Ions mit m_{Ion}, die Zahl der überschüssigen Ladungen des Ions mit n und die von Elektron oder Ion durchlaufene Beschleunigungsspannung wieder mit U_b (Kilovolt), dann ergibt sich für die Durchflutung J (Ampere) einer kurzen Spule mit dem mittleren Durchmesser d (Zentimeter) und der Brennweite f (Zentimeter) allgemein (Kathodenstrahlen und Kanalstrahlen) die Beziehung[1])

$$J \approx \frac{250}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{m_{Ion}}{m_{El}}} \sqrt{\frac{U_b\, d}{f}} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{m_{Ion}}{m_{El}}}\, J_{El},$$

wenn unter J_{El} die für Elektronenstrahlen derselben Beschleunigungsspannung aufzubringende Sammeldurchflutung verstanden wird. Für doppelt geladene Heliumionen (α-Strahlen) ergibt sich beispielsweise

$$J \approx \sqrt{\frac{4 \cdot 1850}{2}}\, J_{El} = 60{,}8\, J_{El}.$$

Für einfach geladene Argonionen erhält man

$$J \approx \sqrt{40 \cdot 1850}\; J_{El} = 272\, J_{El}.$$

Die notwendigen Spulenströme sind also um rund zwei Größenordnungen höher als in der Elektronenoptik. Trotz dieser Erschwerung lassen sich Spulen zur Ionenabbildung verwenden, zumal bei niedrigeren Spannungen und nicht zu kleinen Brennweiten.

Günstiger liegen die Verhältnisse bei elektrostatischen Systemen, da hier die Spannungen für bestimmte Brennweiten bei Teilchen gleicher kinetischer Energie (gleicher Beschleunigungsspannung) von der Masse der Teilchen und von der Zahl der Elementarladungen unabhängig sind. Für Kugelflächenelektroden beispielsweise gelten bei Ionenabbildung dieselben Beziehungen zwischen Systemspannung und Brennweite, wie sie schon für elektronenoptische Elen ıte aufgestellt wurden[2]), so daß in diesem Falle eine gewisse Überlegenheit der elektrostatischen Linsen gegenüber Spulen bei der Verwendung im Ionenmikroskop besteht. Da die Ergiebigkeit der bisher bekannten Substanzen, die in heißem Zustand Ionen emittieren, sehr gering ist, wird die Beobachtung von Ionenstrahlquerschnitten wohl am ehesten an Kanalstrahlenröhren mit kalter Kathode möglich sein.

Zusammenfassung.

1. Elektronenoptische Abbildungen können durch eine Lochblende, durch eine Magnetspule, durch Kugelflächen- (Netzflächen-) Elektroden,

[1]) Vgl. Anm. 3, S. 318, a. a. O. S. 393.
[2]) Vgl. Anm. 4, S. 318, a. a. O. S. 656.

durch Lochelektroden (kugelförmige Ausbildung der elektrischen Niveaulinien auf der der Gegenelektrode abgewandten Seite einer Blendenöffnung), durch eine Raumladungssäule (elektrisches Feld der vom abbildenden Strahlbündel durch Stoß erzeugten Raumladung) oder durch Kombinationen dieser Anordnungen erhalten werden. Ihre Fehler und ihre Eignung für das Elektronenmikroskop entsprechend dem angestrebten Untersuchungszweck werden diskutiert.

2. Außer der Fehlerfreiheit der Abbildungssysteme müssen für eine geometrisch ähnliche Abbildung folgende Voraussetzungen erfüllt sein: Die Kathode muß in Richtung der Gegenstandsebene eine gewisse Mindestausdehnung besitzen; die elektromagnetischen Feldkräfte zwischen den Elektronen des Strahlbündels und die Streuung der Elektronen an noch vorhandenen Gasmolekülen müssen vernachlässigbar klein sein; störende Fremdfelder müssen ferngehalten werden.

3. Das Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops kann in Analogie zum Auflösungsvermögen des normalen Mikroskops auf Grund der Abbéschen Bedingung geschätzt werden, wonach das erste Beugungsmaximum der Wellenlänge der abbildenden Strahlung nicht außerhalb der Apertur des abbildenden Systems fallen darf. Setzt man in diese Beziehung für das Auflösungsvermögen ($d = \lambda/A$) als Wellenlänge die de Broglie-Wellenlänge der Elektronen und die größte Apertur ein, bei der bisher mit magnetischen Linsen experimentell einwandfreie Abbildungen erhalten wurden, so ergibt sich ein theoretisches Auflösungsvermögen, das um zwei bis drei Größenordnungen höher ist als das des normalen Mikroskops. Wie weit dieses theoretische Auflösungsvermögen auch praktisch ausgenutzt werden kann, ist nach dem heutigen Stande der Untersuchung noch nicht zu entscheiden.

4. Die Ausführung eines magnetischen Elektronenmikroskops, der zugehörigen Elektronenlinsen (Kondensorspule, Objektivspule, Okularspule) und die Behebung der von periodischen Spannungsschwankungen und mechanischen Erschütterungen herrührenden Bildstörungen wird angegeben.

5. Mikrophotogramme desselben Gegenstandes zeigen, daß bei schwacher Vergrößerung (12fach) die Bildqualität der elektronenoptischen Abbildung der der lichtoptischen vollständig gleichwertig ist. Fehlerfrei ausgezeichnete Netzbilder konnten auf dem Leuchtschirm in bis zu 400facher Vergrößerung beobachtet werden; wegen der Erschütterungsempfindlichkeit der Apparatur sind die entsprechenden Mikrophotogramme bei Vergrößerungen über 100 zunehmend unschärfer. An Stelle eines bestrahlten Objektes gelingt auch die geometrisch ähnliche Abbildung der Strahlenquelle (Ionenröhre, kalte Kathode) ohne Störung durch das Beschleunigungsfeld.

6. Die beim Elektronenmikroskop anzuwendenden Untersuchungsmethoden sind je nach dem angestrebten Zweck verschieden. Neben der dem normalen Mikroskop entsprechenden Durchstrahlungsmethode sind grundsätzlich noch eine Reihe weiterer Methoden benutzbar, deren Strahlengang und Anwendung beschrieben wird. Für gewisse Untersuchungen ist es zweckmäßig, die elektronenoptische Vergrößerung nur bis zu einer Zwischenstufe anzuwenden und dann das Elektronenbild durch ein gewöhnliches Mikroskop weiter zu vergrößern (elektronen-lichtoptische Methode). Der verwendete Leuchtschirm muß in diesem Falle eine genügend feine Struktur besitzen.

7. Die Gesetzmäßigkeiten der geometrischen Elektronenoptik gelten analog für eine geometrische Ionenoptik; daher ist auch die Ausführung eines Ionenmikroskops möglich. Verwendet man dabei magnetische Linsen, so muß deren Durchflutung wegen der größeren Masse der Ionen bei gleicher Beschleunigungsspannung und Brennweite um die Wurzel aus dem Massenverhältnis und der Zahl der überschüssigen Kernladungen, also um $\sqrt{\frac{m_{\mathrm{Ion}}}{m_{\mathrm{El}} \cdot n}}$, d. h. um rund zwei Größenordnungen höher sein als bei Elektronenabbildung. Bei elektrostatischen Abbildungssystemen dagegen ist bei gleicher Beschleunigungsspannung und Brennweite die für Elektronen und Ionen zur Abbildung erforderliche Linsenspannung dieselbe, da sie von Masse und Ladungszahl der abbildenden Strahlen unabhängig ist.

Herrn Prof. Matthias danken wir für die freundliche Unterstützung unserer Arbeiten; der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Studiengesellschaft für Höchstspannungsanlagen für die Bereitstellung der Mittel, die die Durchführung des experimentellen Teiles ermöglichten.

Untersuchung der Emissionsverteilung an Glühkathoden mit dem magnetischen Elektronenmikroskop [1]).

Von **M. Knoll, F. G. Houtermans** und **W. Schulze** in Berlin.

Mit 25 Abbildungen. (Eingegangen am 9. August 1932.)

Ein magnetisches Elektronenmikroskop zur Untersuchung elektronenemittierender Substanzen wird angegeben und seine Anwendung beschrieben. Die geometrische Ähnlichkeit der Elektronenbilder mit dem Objekt wird geprüft und die Emissionsverteilung verschiedenartiger, nach verschiedenen Verfahren aufgebrachter und verschieden behandelter Oxydkathoden in Mikrophotogrammen wiedergegeben. Es wird gezeigt, daß an Stellen starker Emission (Glühinseln) vor der Kathode Gebiete negativer Raumladung (Elektronenwolken) unmittelbar zu beobachten sind. Die hierbei auftretenden Erscheinungen werden gedeutet und einige der sich ergebenden Folgerungen für die Charakteristik von Oxydkathoden besprochen.

Von einem der Verfasser wurde vor einiger Zeit darauf hingewiesen[2]), daß ebenso wie die charakteristische Emissionsverteilung einer kalten Kathode auch diejenige einer Glühkathode und die Verteilung von Raumladungen auf elektronenoptischem Wege unmittelbar auf einem Leuchtschirm beobachtet werden kann und daß diese Methode voraussichtlich geeignet sei, zur Physik der Gasentladung neue Erkenntnisse beizutragen. Über die gleichzeitig gezeigten Emissionsbilder kalter Kathoden wurde gemeinsam mit E. Ruska in den Annalen der Physik[3]) und in der vorhergehenden Arbeit, über Abbildung von Oxydkathoden anläßlich der diesjährigen Tagung des Gauvereins Niedersachsen von uns[4]) berichtet. Unabhängig davon hat inzwischen E. Brüche Emissionsbilder von Oxydkathoden veröffentlicht[5]), die mit der von ihm benutzten *elektrischen* Abbildungsmethode (Lochelektrodenmethode) gewonnen wurden. Die vorliegende Arbeit behandelt die Methodik der Beobachtung von Glühkathoden mit dem *magnetischen* Elektronenmikroskop, einige vorläufige Ergebnisse über die Emissionsverteilung an Oxydkathoden und die Entstehungsbedingungen von Elektronenwolken vor der Kathode.

---

[1]) Über die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit ist am 14. Februar 1932 auf der Tagung des Gauvereins Niedersachsen der Phys. Ges. (von F. Houtermans) und am 17. Juni 1932 vor der Physikalischen Gesellschaft und der Gesellschaft für Techn. Physik (von M. Knoll) berichtet worden.

[2]) M. Knoll, Vortrag im Koll. d. Inst. f. Techn. Phys. der Technischen Hochschule Berlin, 4. Juni 1931.

[3]) M. Knoll u. E. Ruska, Ann. d. Phys. **12**, 607, 1932.

[4]) Vgl. Anmerkung 1.

[5]) E. Brüche, Naturwiss. **20**, 49 und 353, 1932.

1. Versuchsanordnung.

1. Allgemeiner Aufbau. Um den normalen Betriebsbedingungen an Glühkathoden möglichst nahezukommen, wurde eine niedrige Beschleunigungsspannung (100 bis 2000 Volt) gewählt, so daß die äußeren Abmessungen der Röhre relativ klein bleiben konnten. Als Abbildungsmethode wurde diejenige durch ein inhomogenes Magnetfeld verwendet, da sie, wie vielfache Versuche gezeigt haben[1]), weitgehend frei von Abbildungsfehlern ist. Weiterhin hat diese Methode gegenüber der elektrischen den Vorteil, daß alle optischen Einstellungen außerhalb der Vakuumröhre vorgenommen werden und daß ein sehr weiter Spielraum in der Wahl der Spannung und des Druckes zulässig ist. Endlich gestattet sie eine rasche Veränderung der Vergrößerung; im Gegensatz zur elektrischen Methode besteht hierdurch die Möglichkeit, sowohl eine *ganze* relativ *große* Kathodenoberfläche in *kleiner* Vergrößerung als auch beliebige *Details* derselben in *großer* Vergrößerung kurz nacheinander zu beobachten.

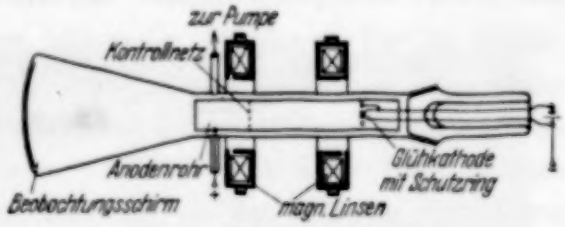


Fig. 1. Elektronenmikroskop mit zwei magnetischen Linsen, Schnitt.

Fig. 1 zeigt einen Schnitt durch die aus Glas bestehende, gegen das Ende zu erweiterte Vakuumröhre, in die die Glühkathode mittels Schliffs auswechselbar eingeführt ist. Wesentlich für die Bildgüte ist, daß das abbildende Strahlbündel, abgesehen vom Beschleunigungsfeld, möglichst auf seiner ganzen Länge im elektrisch feldfreien Raume verläuft. Daher müssen auch Störungen durch Wandaufladungen vermieden werden. Bei der beschriebenen Ausführung dient hierzu ein Metallrohr, das die Kathode und den größten Teil des Strahlenganges umgibt und sich auf Anodenpotential befindet. Wie die Erfahrung zeigte, ist die Ableitung der Elektronen vom Leuchtschirm bei dieser Anordnung im allgemeinen ausreichend, so daß sich störende Aufladungen erst bei sehr hohem Vakuum ($< 10^{-4}$ mm Hg) bemerkbar machen.

Das Abbildungssystem besteht aus zwei nach allen Richtungen in Kardangelenken schwenkbaren Magnetspulen mit Eisenmantel und Luftspalt[2]), die auf einer optischen Bank mit einer Schiene aus unmagnetischem Material, auf der auch die Vakuumröhre und der Aufnahmeapparat montiert

---

[1]) Vgl. M. Knoll u. E. Ruska, a. a.O., S. 619 ff.
[2]) M. Knoll u. E. Ruska, a. a. .O., S. 648; ZS. f. Phys. **76**, 14, 1932.

sind, in Richtung der Strahlachse verschoben werden können (Fig. 2). Für schwächere Vergrößerungen wird die der Glühkathode zunächst liegende „Objektspule" allein benutzt; für stärkere Vergrößerungen (bei 70 cm Gesamtröhrenlänge bis 150fach) werden beide Spulen verwendet. Im letzteren Falle kann ein Kontrollnetz zur Einstellung des Zwischenbildes und als „Okularmikrometer" dienen.

Handelt es sich nur um visuelle Beobachtung, so ist es möglich, den Leuchtschirm (wie in Fig. 1) unmittelbar auf die (leicht gewölbte) Glaswand aufzubringen; bei photographischen Aufnahmen dagegen wird (wie in Fig. 2) eine Röhre mit planparalleler, mit Leuchtsubstanz belegter Glasplatte

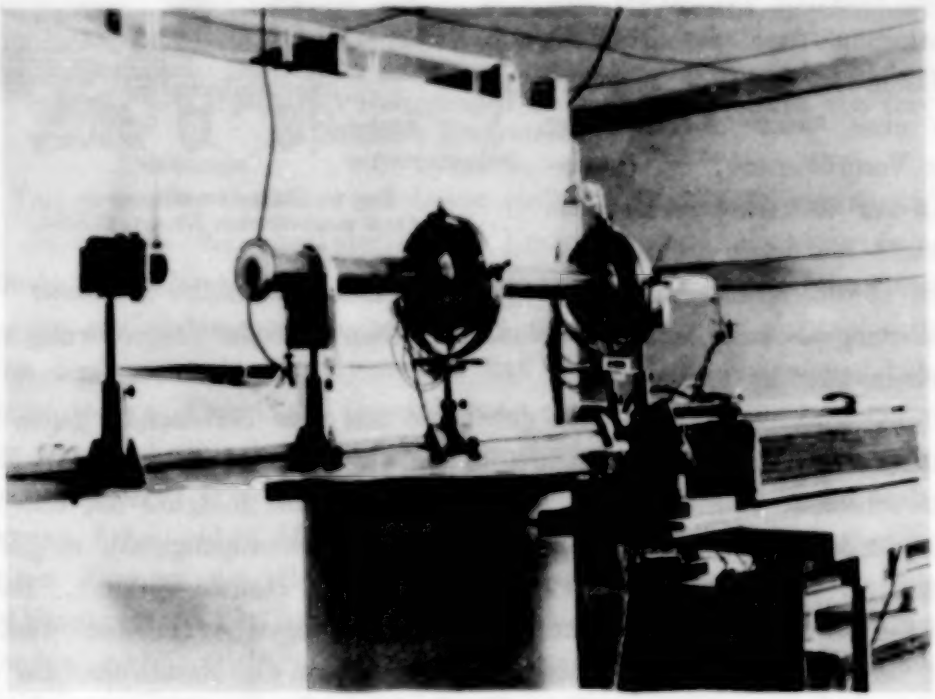


Fig. 2. Elektronenmikroskop mit zwei magnetischen Linsen, Ansicht.

benutzt, die durch einen Planschliff mit der übrigen Röhre verbunden ist. Als Leuchtsubstanz diente bei visueller Beobachtung Gieselsches Zinksulfid[1]), bei photographischer Aufnahme ein blauleuchtender Zinksulfid-Silberphosphor[2]). Die notwendigen Belichtungszeiten lagen bei der benutzten Kamera (Leica, Objektiv Elmar mit Vorsatzlinse, $f = 1:3{,}5$, volle Öffnung) und Filmsorte (Perutz Spezial Fliegerfilm) relativ niedrig, nämlich je nach Vergrößerung und Kathodenzustand zwischen 0,5 und

[1]) Feinkörnig; bezogen durch Chininfabrik Buchler und Co., Braunschweig.

[2]) Dieses photographisch außerordentlich wirksame Präparat wurde uns von Herrn Prof. Dr. Schleede, Leipzig, freundlichst zur Verfügung gestellt.

30 Sekunden. Die Kamera stand dabei etwa 20 cm von der Leuchtschirmebene entfernt, wodurch die Elektronenbilder etwa auf $^1/_3$ linear verkleinert werden. Hierdurch geht nichts an Auflösungsvermögen verloren, da die Korngröße des Films und die Optik der Kamera eine Rückvergrößerung auf die natürliche Größe der Elektronenbilder und darüber hinaus ohne weiteres zulassen[1]).

Bei den beschriebenen Versuchen befand sich das Vakuumrohr im allgemeinen dauernd an der Pumpe; Hg-Dampf wurde ausgefroren. Der Gesamtstrom schwankte je nach der Art der untersuchten Substanz und der Vergrößerung zwischen 10^{-3} und 10^{-6} Amp.

2. Experimentelle Bedingungen fehlerfreier Abbildung. Für die Fehlerfreiheit der elektronenoptischen Abbildung ist die Einhaltung einer Reihe von Bedingungen notwendig. Da auf das Grundsätzliche in der vorhergehenden Arbeit eingegangen wurde, wird an dieser Stelle hauptsächlich über die experimentell gefundene Abhängigkeit der Bildgüte von diesen Bedingungen berichtet.

Kathodenform. Bei den Vorversuchen zeigte sich, daß die Anordnung der Kathode für eine fehlerfreie Abbildung von ausschlaggebender Bedeutung ist (vgl. S. 327 der vorhergehenden Arbeit). Zuerst wurde eine Äquipotentialkathode üblicher Bauart verwendet; diese hatte die Form eines ebenen Nickelbleches, an welches rückwärts ein Wolframheizdraht angeschweißt war. Eine solche Kathodenform ergab stark gestörte Bilder, einerseits wegen der Verzerrung des elektrischen Feldes durch den Kathodenrand, andererseits durch das starke Magnetfeld des Heizdrahtes (Heizstrom $\sim$ 10 Amp.). Die erstere Art der Verzerrung verschwand, wenn die Feldstärke an der Kathode durch einen konzentrisch zu ihr liegenden Schutzring mit vorstehendem Rand herabgesetzt wurde. Die Verzerrung durch das magnetische Feld des Heizfadens ließ sich durch eine massive Nickelkathode vermeiden, bei welcher der Glühdraht in genügender Entfernung von der abzubildenden Oberfläche lag. Eine solche Kathode erfordert eine relativ lange Anheizzeit und kühlt infolge ihrer Wärmeträgheit auch entsprechend langsam wieder ab; dieser Umstand läßt sich ausnutzen, um durch vorübergehendes Ausschalten den Einfluß des Heizstrommagnetfeldes zu beobachten.

---

[1]) Anfänglich machten sich die vom Fußboden aus auf die Apparatur übertragenen Erschütterungen bei der photographischen Aufnahme störend bemerkbar. Sie wurden dadurch vollständig beseitigt, daß ein relativ schwerer und starrer Sockel (Kanalisationsröhre) verwendet wurde, der auf einem Luftpolster (Automobilluftreifen) gelagert war.

Ausbildung des Objektträgers. Die endgültige Ausführung der Kathode zeigt Fig. 3. Der Träger der emittierenden Substanz (1) ist aus massivem Nickel hergestellt, an der dem Objekt abgekehrten Seite verjüngt und mit einem Schlitz versehen, in den der V-förmig gebogene Heizdraht (2) aus Wolfram eingepreßt ist. Auf die plangeschliffene Vorderfläche des Objektträgers wird die emittierende Substanz in dünner Schicht aufgetragen; für die unten beschriebenen Kontrollaufnahmen wurde vorher auf der Teilmaschine ein Kreuzgitter von 0,2 mm Strichabstand als Objektmikrometer eingeritzt. Um an der Kathodenoberfläche möglichst parallele Niveauflächen zu erhalten, war in einer Ebene und auf gleichem Potential mit dem Objektträger der Schutzring (3) angebracht, der zur Homogenisierung der Feldstärke am Objektträger dient und einen kurzen Rohransatz (4) trägt. 3 und 4 bestehen aus unmagnetischem Material (Tombakblech) und lassen sich durch die am Kathodenträger 5 verschiebbare Schelle 6 genau auf die Objektebene einstellen.

Fig. 3. Objektträger zum Elektronenmikroskop.

Anodenform. In Analogie zur Abbildung kalter Kathoden von Ionenröhren zeigte sich, daß ein die Abbildung nicht störendes Beschleunigungsfeld am einfachsten durch ein die Kathode umgebendes konzentrisches Rohr erhalten werden kann. Von den die Kathode verlassenden Elektronen wird dann ein möglichst großer Teil zur Abbildung benutzt. Es scheint also, daß das Beschleunigungsfeld der Elektroden einer Ionenröhre[1]) mit kalter Kathode innerhalb des Hittorfschen Dunkelraumes sich von demjenigen einer Glühkathodenröhre im Sättigungsbereich bei gleicher Elektrodenform grundsätzlich nicht wesentlich unterscheidet[2]).

Magnetische Störfelder. Es muß streng darauf geachtet werden, daß alle magnetischen Störungen (etwa durch in Nähe des Rohres befindliche Eisenteile oder stromdurchflossene Widerstände) vermieden werden. Der Einfluß des Erdfeldes läßt sich durch einen in einiger Entfernung angebrachten Stabmagneten hinreichend kompensieren. Die magnetischen Felder machen sich naturgemäß um so weniger bemerkbar, je schneller die benutzten Elektronen sind. Es wurden daher bei den im folgenden

[1]) Z. B. in der von M. Knoll, H. Knoblauch u. B. v. Borries beschriebenen Form, vgl. Elektrot. ZS. **51**, 966, 1930.

[2]) Das zugehörige Feldlinienbild ist in Fig. 3, S. 327 der vorhergehenden Arbeit angegeben.

wiedergegebenen photographischen Aufnahmen Spannungen von etwa 1000 bis 2000 Volt benutzt.

Druck und Spannungsgrenzen. Mit Rücksicht auf die zu untersuchenden Probleme erschien es wichtig, experimentell die durch die *Streuung* (Richtungsänderung der abbildenden Elektronen beim Zusammenstoß mit Gasmolekülen) gegebene Grenze der störungsfreien Abbildung zu bestimmen. Diese Grenze ist dann erreicht, wenn die mittlere freie Weglänge der Elektronen bei der vorhandenen Beschleunigungsspannung und dem vorhandenen Druck in dem betreffenden Gas vergleichbar mit den Gefäßdimensionen wird, so daß nur ein Teil der abbildenden Elektronen ohne Ablenkung zum Fluoreszenzschirm gelangt.

Die bei Drucken zwischen 10^{-4} und 1 mm Hg und bei Beschleunigungsspannungen zwischen 100 und 2000 Volt durchgeführten Beobachtungen der Bildqualität ergaben folgendes Resultat: Die Streuung im Gas äußert sich in einer *Kontrast*abnahme, nicht in einer *Schärfe*abnahme der Elektronenbilder. Die Richtungsänderungen, die die Elektronen beim Zusammenstoß mit Gasmolekülen erleiden, sind also im allgemeinen so groß, daß die gestreuten Elektronen im Mittel aus dem abbildenden Strahl vollständig ausscheiden. Dies ist theoretisch verständlich, da wir uns im Gebiet der Einzelstreuung befinden, wo jedes gestreute Elektron im Mittel nur *einen* Zusammenstoß erleidet und extrem kleine Streuwinkel nicht hinreichend stark bevorzugt sind, um eine Unschärfe hervorzurufen. In Luft können mit 2000-Volt-Elektronen noch bei 0,03 mm Hg, mit 150 Volt-Elektronen noch bei 10^{-3} mm Hg Bilder erhalten werden, deren Kontrast zur Erkennbarkeit von Einzelheiten ausreicht.

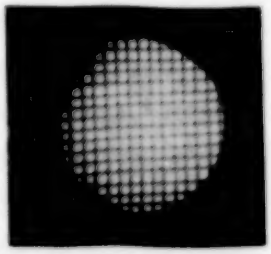


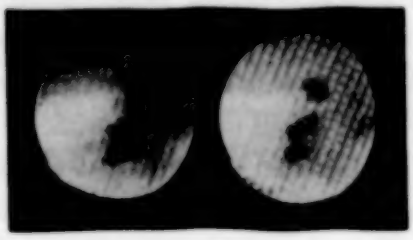
Fig. 4. Elektronenbild eines Drahtnetzes im Strahlengang. (Vergr. 12fach.)

Abbildung von Gegenständen im Strahlengang. Da über die optischen Eigenschaften von Elektronen des benutzten Geschwindigkeitsbereichs noch keine Erfahrungen vorlagen, wurde die Brauchbarkeit der Apparatur zunächst durch die Abbildung eines in den Strahlengang gebrachten, von der Kathode bestrahlten Netzes (Maschenabstand 0,3 mm) geprüft. Fig. 4 zeigt, daß Schärfe und geometrische Ähnlichkeit einer solchen Abbildung in Übereinstimmung mit dem Befund an schnellen Elektronen der durch eine gute Glaslinse mit Lichtstrahlen entworfenen nicht nachstehen.

II. Versuchsergebnisse.

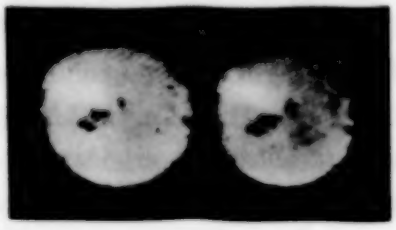
Das Ziel der vorliegenden Arbeit war im wesentlichen methodischer Natur. Die folgenden Mikrophotogramme geben also kein vollständiges Bild der durch die neue Methode zugänglich gewordenen Erscheinungen, sondern sollen nur über einige erste Resultate berichten, um die Brauchbarkeit der Methode zu zeigen. Genauere Aufschlüsse über den Mechanismus der Elektronenemission müssen einem eingehenden systematischen Studium vorbehalten bleiben, bei dem parallel miteinander chemische, elektrische, pyrometrische und elektronenmikroskopische Untersuchungen vorzunehmen sind.

1. Nachweis der geometrischen Ähnlichkeit der Abbildung mit dem Gegenstand. Während bei der Abbildung von Gegenständen *im Strahlengang* die geometrische Ähnlichkeit von Bild und Gegenstand ohne weiteres erkennbar



a b

Fig. 5.
Elektronenbild einer Oxydschicht mit auf Unterlage eingeritztem Kreuzgitter. Strichabstand 0,2 mm. (Vergr. 16fach.)



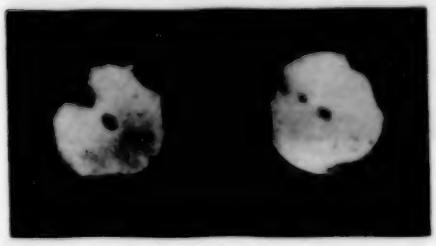
a b

Fig. 6.
Elektronenbild wie Fig. 5 bei verschiedener Spulenbrennweite. a) Gitterfurchen hell; b) Gitterfurchen dunkel.

war, bedurfte diese bei der Abbildung von Elektronen*quellen* noch einer exakten Nachprüfung, da über die geometrische Verteilung der Elektronenemission bisher keine Erfahrungen vorlagen. Fig. 5 und 6 (vgl. auch Fig. 16a) zeigen Elektronenbilder von Kathoden mit dünner Oxydschicht, auf denen das mit der Teilmaschine eingeritzte Kreuzgitter der Unterlage bis zum Rand des Bildfeldes deutlich und unverzerrt sichtbar ist. Bei hinreichender Vergrößerung lassen die Bilder sogar erkennen, in welcher Richtung die Striche zuerst geritzt worden sind. Wie beim gewöhnlichen Mikroskop ist die Schärfentiefe in Richtung der Strahlachse auf eine sehr dünne Schicht nahe der Gegenstandsebene begrenzt; nur ein sehr schmaler Tiefenbereich um die Gegenstandsebene wird also gleichzeitig scharf abgebildet. Wird genau auf die Ebene der Gitterfurchen eingestellt, so erscheinen die Gitterstriche auf dem Leuchtschirm im allgemeinen *heller* als ihre Umgebung (Fig. 6a). Vergrößert man das Magnetfeld und damit die Brechkraft der magnetischen Linse entsprechend, und stellt man dadurch auf eine etwas

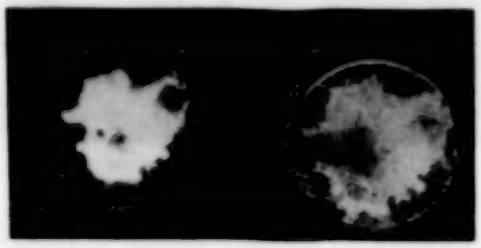
vor der Objektebene liegende Ebene scharf ein, so zeigt sich, daß in diesem Falle die Gitterstriche *dunkler* als ihre Umgebung erscheinen (Fig. 6b). Die Gitterstriche verlieren dabei zunächst kaum an Schärfe und werden erst allmählich, wenn die Einstellebene noch weiter vorrückt, unscharf. Die Erklärung ergibt sich aus der Deformation des elektrischen Feldes in der Nähe der Gitterfurchen, die vor jeder Furche eine Bündelung der Elektronen unmittelbar vor der Kathodenoberfläche hervorzurufen scheint. Es muß also bei Beurteilung von Emissionsänderungen auf Kathodenoberflächen stets sehr sorgfältig darauf geachtet werden, daß bei den zu vergleichenden Aufnahmen die Gegenstandsebene sich nicht verschiebt, und daß sie tatsächlich mit der Kathodenoberfläche zusammenfällt; die Brennweite der magnetischen Linse ist dabei gegebenenfalls durch Beobachtung des Spulenstromes genau zu kontrollieren.

Fig. 7 und 8 zeigen nebeneinander je eine mit dem gewöhnlichen Mikroskop aufgenommene Mikrophotographie einer Kathode und ein



a b

Fig. 7.
Vergleich zwischen Elektronenbild (a) und Lichtbild (b).
Dicke Oxydschicht. (Vergr. 13fach.)



a b

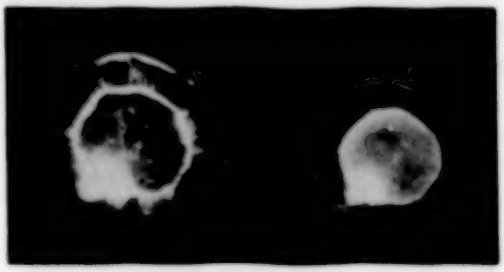
Fig. 8.
Vergleich zwischen Elektronenbild (a) und Lichtbild (b).
Dünne Oxydschicht. (Vergr. 13fach.)

Elektronenbild der gleichen Kathode. Die Vergrößerung ist in beiden Fällen dieselbe. Man sieht, daß die elektronenoptische Abbildung der lichtoptischen an Schärfe nicht nachsteht; doch zeigen naturgemäß die Bilder grundsätzliche Unterschiede. In den im reflektierten Licht aufgenommenen lichtoptischen Bildern ist das Kreuzgitter an Stellen sichtbar, an denen es im Elektronenbild nicht hervortritt, da die betreffenden Stellen nicht mehr von emissionsfähiger Substanz bedeckt sind. Umgekehrt sind Oxydflecken, die noch relativ hohe Emission zeigen und im Elektronenbild hell erscheinen, in der normalen Mikrophotographie nicht hervorgehoben (vgl. Fig. 8).

Die Beispiele der Fig. 4 bis 8 zeigen, daß die Bilder auf dem Fluoreszenzschirm tatsächlich geometrisch ähnliche Bilder der Emissionsverteilung auf der Kathode sind. In den Fällen, in denen die Kathode vollkommen von

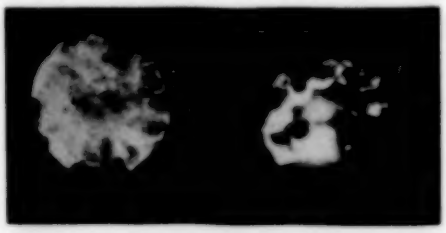
Oxyd bedeckt und das Kreuzgitter im „Elektronenbild" nicht sichtbar ist, kann die Tatsache, daß die kreisförmige Begrenzung der Kathode auch im Elektronenbild als Kreis erscheint, als Kriterium für die Güte der Abbildung dienen.

Eine weitere Eigentümlichkeit der elektronenoptischen Abbildung ist die mitunter an den Rändern auftretende strahlenförmige Struktur, die besonders an frisch formierten Kathoden sichtbar ist (Fig. 9a, b; vgl. auch Fig. 12b u. c). Es handelt sich dabei offenbar um Elektronen, die an den Seitenflächen der Kathode emittiert und durch das Feld zwischen Kathode und Schutzring herumgebogen werden, so daß sie durch den schmalen ringförmigen Spalt zwischen diesen austreten. Dies geht daraus hervor, daß die Randstrahlen fehlen, wenn bei der Herstellung der Oxydschicht besonders



a b

Fig. 9.
Randstrahlen des Objektträgers: im reflektierten „Elektronenlicht" ist auch der Rand des Schutzrings sichtbar.



a b

Fig. 10.
a) Gleichmäßige Emission einer dünnen, b) ungleichmäßige Emission einer dicken frischen Oxydschicht.

darauf geachtet wird, daß kein Oxyd auf den Rand und die Seitenflächen des Nickelträgers gelangt, und daß sie besonders stark auftreten, wenn die Seitenfläche eine aktive Oxydschicht trägt. Daß hauptsächlich junge Kathoden diese Erscheinung stark zeigen, scheint darauf hinzudeuten, daß die Seitenflächen der Kathoden bei unserer Anordnung häufig durch den Formierungsprozeß zuerst aktiviert werden.

2. Aussehen der Kathodenoberfläche im „Licht" der Elektronenemission; Glühinseln. Eine der auffälligsten Erscheinungen der elektronenoptischen Abbildung ist die ungleichmäßige Emission von Oxydoberflächen, die auch dann eintritt, wenn die Schicht dem Auge völlig homogen erscheint. Fig. 10a zeigt eine dünne Oxydschicht mit verhältnismäßig gleichmäßiger, Fig. 10b eine frische Schicht mit sehr ungleichmäßiger Emission.

Nach längerer Brenndauer bilden sich allmählich fast auf jeder Oxydschicht sogenannte „Glühinseln" aus. Diese sind schon früher von verschiedenen Autoren visuell durch ihre gegenüber der Umgebung er-

höhte Temperatur beobachtet worden[1]). Nach Espe[2]) entstehen sie dadurch, daß an ursprünglich etwas stärker emittierenden Stellen der Kathodenoberfläche durch die Joulesche Wärme des senkrecht zu dieser durch das Oxyd fließenden Emissionsstroms (infolge des negativen Temperaturkoeffizienten des Schichtwiderstandes) eine Temperaturerhöhung und damit eine weitere Steigerung der Emission eintritt. Auf diese Weise kann sich schließlich die gesamte Emission der Kathode auf eine oder auf wenige derartige Stellen erhöhter Temperatur zusammenziehen.

Die Größe der Glühinseln kann durch Vergleich mit dem auf dem Oxydträger eingeritzten Kreuzgitter oder (in der Zwei-Spulen-Anordnung) mit dem „Okularmikrometer" gemessen werden. Die Beobachtung zeigt,

a b c

Fig. 11.
Stark emittierende Risse in einer dicken, in Gasentladung formierten Oxydschicht. (Vergr. 100fach.)

daß ihre Form und Größe außerordentlich verschieden sind. Wir finden Glühinseln, die nicht größer sind als etwa 10^{-2} mm², bis zu solchen von etwa 4 bis 5 mm². Ihre Entstehungsursache kann sehr verschieden sein. An *dicken* Oxydschichten bilden sich besonders leicht (vor allem beim schnellen Erhitzen oder Abkühlen der Kathode oder durch Ionenbombardement in einer Gasentladung) Sprünge oder Risse in der Schicht, die Ausgangspunkte von Glühinseln werden und sich teilweise auch an der herausgenommenen Kathode visuell als solche identifizieren lassen[3]). Die Fig. 11a, b, c zeigen an einer mit ziemlich dicker Oxydschicht bedeckten Kathode solche rißförmigen Stellen erhöhter Emission.

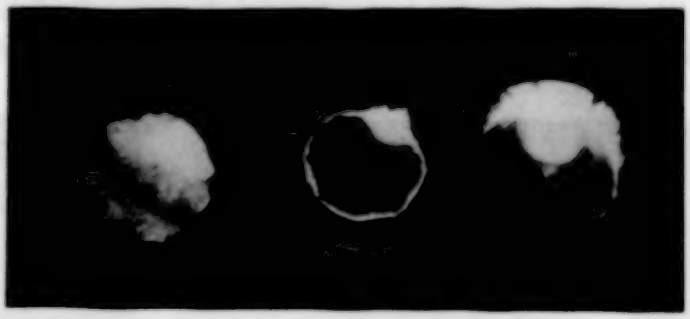
Anderer Natur sind die großflächigen Glühinseln, die an *dünneren* und gleichmäßigeren Oxydschichten aufzutreten pflegen (Fig. 6a, 9 und 12);

[1]) Vgl. F. Horton, Phil. Mag. **11**, 505, 1906; A. Wehnelt u. E. Liebreich, Phys. ZS. **15**, 548, 1914; H. D. Arnold, Phys. Rev. **16**, 70, 1920.

[2]) W. Espe, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. **5**, 29, 1927.

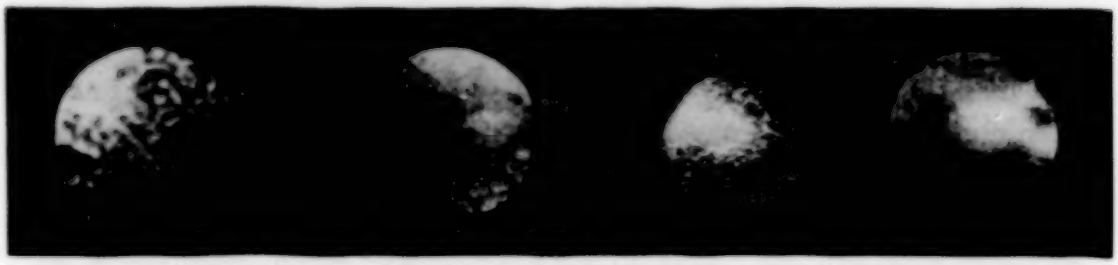
[3]) In Übereinstimmung mit den visuellen Beobachtungen von W. Espe, a. a. O.

sie entwickeln sich bei hinreichend hoher Heizung der Kathode und angelegter Beschleunigungsspannung. Da das auf die Unterlage der Schicht eingeritzte Kreuzgitter häufig nur innerhalb dieser Glühinseln sichtbar ist (Fig. 13a), muß es sich dabei um sehr dünne und gleichzeitig hochemittierende Stellen handeln. Wenn eine derartige Glühinsel im Entstehen begriffen ist, so zieht sich die Emission — auch bei gleichbleibender Heizung der Kathode — auf die Glühstelle zusammen, so daß die Emission der übrigen Teile der Kathode auch ihrem Absolutwert nach zurückgeht (vgl. Fig. 9 und 12). Rings um die Glühinsel tritt in diesem Zustand manchmal ein



a b c

Fig. 12. Große Glühinseln.



a b c d

Fig. 13. Glühinseln, stark vergrößert. a) 100fach, b) 60fach, c) und d) 40fach.

besonders dunkler Hof auf (Fig. 12c). Sind mehrere Glühinseln auf einer Kathode vorhanden, so wächst meist die stärkste auf Kosten der anderen. Auch diese Erscheinung läßt sich durch den negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes erklären. Die Entstehung einer Glühinsel auf dünner Schicht zeigt auch der Vergleich der zu derselben Schicht gehörigen Figg. 10a und 12b, sowie die Serie der Fig. 14.

Während erhöhte Heizung bei angelegter Beschleunigungsspannung infolge der Aufheizung durch den Emissionsstrom die Entstehung von Glühinseln begünstigt, lassen sich diese durch hohe Heizung *ohne* Spannung

mindestens vorübergehend zum Verschwinden bringen. Heizt man längere Zeit ohne Spannung sehr hoch und geht dann mit der Heizung wieder herunter, so haben sich die Glühinseln so weit zurückgebildet, daß die ganze Schicht einigermaßen gleichmäßig emittiert. Nach dem Anlegen der Spannung entstehen die Glühinseln sehr bald an den gleichen Stellen von neuem, und zwar um so schneller, je höher die Temperatur ist. Sie entstehen schon in Bruchteilen von Sekunden, wenn die Spannung bei hoher Heizung eingeschaltet wird. Allgemein läßt sich sagen, daß die an Oxydkathoden bei höherer Temperatur beobachteten Veränderungen von denen bei niedriger Temperatur nicht prinzipiell verschieden sind, jedoch sehr viel schneller vonstatten gehen. Aus diesem Grunde wurde die Temperatur

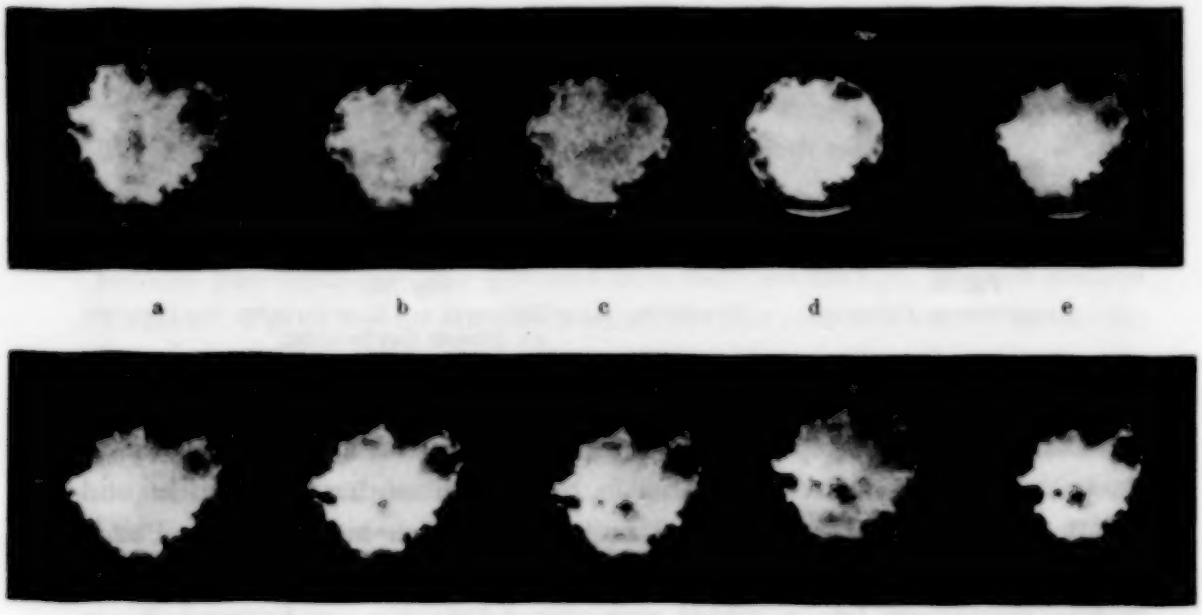


Fig. 14.
Entstehung einer Glühinsel auf dünner Oxydschicht und Veränderung bei längerer Emissionsbelastung im Hochvakuum. Brenndauer zwischen a) und k) etwa 8 Stunden.

der Kathode etwas höher gewählt als bei technischen Oxydkathoden im Dauerbetrieb üblich ist.

Brennt die Kathode in einer Gasentladung, so werden die auftretenden Glühinseln zunächst stark aktiviert und im weiteren Verlauf so weit beansprucht, daß das Oxyd in ihrem Bereich verschwindet. Das Elektronenbild (Fig. 15) zeigt eine solche ausgebrannte Glühinsel, die im natürlichen Licht als blanke Stelle erscheint. Fig. 16 zeigt dagegen die Entstehung einer Glühinsel auf dünner Schicht wie das Endstadium der gleichen Kathode bei längerem Betrieb ohne Gasentladung. Der Vergleich zwischen

Fig. 16a und c lehrt, daß zum Schluß gerade diejenigen Teile der Kathode emittieren, die anfänglich keine Emission zeigen (Rand und kleiner runder Fleck in der Mitte). Hierbei handelt es sich offenbar um Teile der Schicht, die vorher nicht genügend aktiviert waren. Im Gegensatz dazu entspricht der größere dunkle Fleck in Fig. 12a und b einer beim Aufstrich der Paste freigebliebenen Stelle.

Auf die in Zusammenhang mit den Glühinseln auftretenden Raumladungserscheinungen und deren Bedeutung für die Stromspannungscharakteristik der Oxydkathoden soll weiter unten eingegangen werden.

3. Der Formierprozeß; Veränderung von Oxydkathoden im Hochvakuum und in der Gasentladung. Auf Grund des vorliegenden Materials

Fig. 15.
Ausgebrannte Glühinsel.

a b c

Fig. 16.
Entstehung einer Glühinsel und Verschwinden der Emission an dünner Oxydschicht.

ist es noch nicht möglich, ein vollständiges und systematisches Bild des im Elektronenmikroskop beobachteten Formierprozesses zu geben, da dieser in hohem Maße von den individuellen Eigenschaften der Oxydschicht und deren Behandlungsart abhängt. Untersucht wurden hauptsächlich Pastekathoden und Acidkathoden. Auf den vorher oxydierten Nickelträger wurde mit einem feinen Pinsel eine der gebräuchlichen bariumhaltigen Oxyd-Carbonatpasten als alkoholische Suspension aufgetragen und in Luft bei schwacher Heizung eingedampft, so daß eine gleichmäßige, weiße, fein kristalline Schicht entstand. Die Acidkathoden wurden wie üblich durch mehrmaliges Eindampfen wässeriger Bariumacidlösung in Luft und einmaliges Verpuffen im Vakuum hergestellt. Zur Formierung wurden die im folgenden beschriebenen Behandlungsweisen gewählt.

Formieren im Hochvakuum ohne Anodenspannung. Die Kathode wurde allmählich unter Beobachtung der Gasabgabe im Hochvakuum bis zur Gelbglut geheizt. Wurde die Heizung wieder auf Betriebstemperatur (Rotglut) eingestellt und die volle Spannung (2000 Volt) eingeschaltet, so zeigte sich bei dünnen Oxydschichten sofort Emission; sie ist zunächst ziemlich klein und wird erst bei längerem Stromdurchgang größer. Im

Elektronenbild ist bei *dünnen* Schichten an frischen Kathoden bei dieser Behandlung zunächst eine ziemlich gleichmäßige Verteilung der Emission sichtbar, wobei zunächst keine oder nur ganz kleine Glühinseln (etwa 0,01 mm Durchmesser) auftreten. Die Fig. 10a, 22a und 14 zeigen in dieser Weise behandelte Kathoden.

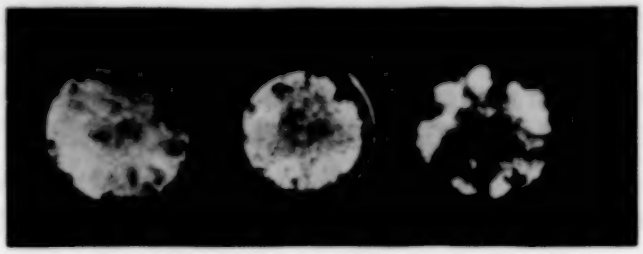
Durchaus anders verhalten sich *dickere* Oxydschichten bei derselben Behandlungsweise. Sie zeigen nach dem Einschalten der Spannung zunächst keine Emission. Erst ganz allmählich wird durch die bei relativ hoher Heizung unter Spannung eintretende Diffusion aktives Material — wahrscheinlich eine sehr dünne aktive Bariumschicht — an die Oberfläche gebracht, so daß die Schicht an verschiedenen unregelmäßig verteilten Stellen zu emittieren beginnt. Hierbei bilden sich sehr schnell Glühinseln; auch Emission an Rissen ist an dicken Schichten — und nur an diesen — häufig zu beobachten (Fig. 11). In wieder anderer Weise verläuft der Formierprozeß bei den nach dem Bariumacidverfahren hergestellten Kathoden. Durch das Verpuffen bilden sich offenbar Schichten ungleichmäßiger Dicke, die infolgedessen anfangs eine sehr ungleichmäßige Verteilung der Emission zeigen (Fig. 10b). Erst durch längeres Heizen ohne Spannung wird die Schicht gleichmäßiger und gewinnt eine sehr feinkörnige, mikrokristalline Struktur. Fig. 10b zeigt ein Elektronenbild einer sehr frischen Acidkathode; Fig. 9 dieselbe Kathode nach einstündigem Heizen ohne Spannung.

Formieren im Hochvakuum mit Anodenspannung. Ähnlich ungleichmäßige Verteilung der Emission zeigen auch dicke *Paste*kathoden, wenn sie von Anfang an unter Spannung (etwa 500 Volt) bis zur Gelbglut formiert und nicht erst vor Anlegen der Spannung bis zur Gelbglut ausgeglüht werden. In diesem Falle bilden sich offenbar an wenigen Stellen der Schicht in Zusammenhang mit dem Ausbrechen okkludierter Gase emissionsfähige Stellen.

Obwohl sich über den Formierprozeß noch keine genaueren Gesetzmäßigkeiten aufstellen lassen, da die Veränderungen der Kathodenoberfläche bei verschiedenen Kathoden sehr variieren, läßt sich doch eine allgemeine Regel angeben: *hohe* Heizung der Kathode *ohne* Spannung bewirkt eine gleichmäßigere Emissionsverteilung und gleichzeitig das Auftreten einer feinkörnigen Struktur der Oxydschicht, während starke Heizung *unter* Spannung, also Emissionsbelastung der Kathode im Vakuum, unvermeidlich das Auftreten von Glühinseln zur Folge hat. Als charakteristisches Beispiel gibt die schon beschriebene Fig. 16 zwei Aufnahmen der gleichen Kathode von der Formierung bis zu dem Zustand, in dem praktisch die ganze Oxydschicht heruntergebrannt ist.

Formieren durch Gasentladung. Von besonderem Interesse sind die durch Ionenbombardement in der Gasentladung an Oxydkathoden hervorgerufenen Veränderungen. Um diese zu untersuchen, wurde im allgemeinen eine Entladung an Argon von etwa 2 bis 3 mm Hg Druck angewandt, deren Spannung etwa 20 bis 30 Volt und deren Stromstärke bis zu 0,7 Amp. betrug. Die bei der Entladung auftretenden Veränderungen der Oxydschicht sind sehr mannigfaltig, weswegen wir hier ohne Anspruch auf Vollständigkeit nur einige Beispiele anführen.

Bei frisch formierten Kathoden tritt in allen Fällen eine Erhöhung der Emissionsfähigkeit der Schicht ein; dicke Oxydschichten, die trotz vorheriger langdauernder Heizung beim Anlegen der Spannung keine oder nur sehr schwache Emission aufweisen, können häufig durch den Entladungsprozeß vollständig aktiviert werden. Das Elektronenbild der Kathode zeigt an dicken Schichten nach der Entladung die erwähnten rißförmigen Glühinseln. Es scheint, als ob die Schicht bei der Entladung



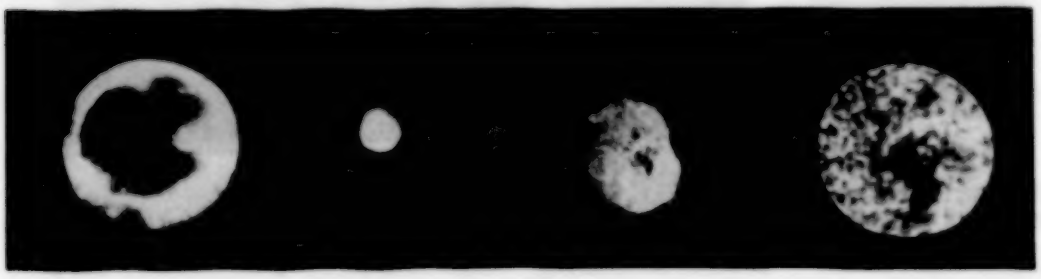
a b c

Fig. 17.
Veränderung einer Oxydkathode mit dünner Schicht durch Gasentladung (Argon, 4 mm Hg, 0,75 Amp., 30 Volt, Brenndauer je etwa 10 min).

aufgeplatzt sei und gerade an den Rissen sehr viel aktives Material säße. In Fig. 11 ist eine derartige in der Entladung aktivierte Pastekathode mit dicker Schicht wiedergegeben, an der die Risse, vor allem am Rande, deutlich erkennbar sind. Fig. 17 zeigt eine Kathode mit *dünner* Schicht vor (a, vgl. auch Fig. 12a) und nach der Gasentladung (b, c). Eine in der Entladung behandelte *Acid*kathode zeigt Fig. 18. Die Emission der vorher im ganzen feinkörnigen Schicht (vgl. auch Fig. 9b und 12b und c) hat sich ganz auf eine sehr stark emittierende Stelle in der Mitte zusammengezogen (b), die in stärkerer Vergrößerung eine grobkörnige Struktur zeigt (c, d). Die Strukturveränderungen durch die Entladung sind an dünnen Schichten meist nicht so auffallend wie an dicken Schichten, da eine dünne Schicht sich schon durch Formierung ohne Gasentladung zu ziemlich hoher Emissionsfähigkeit aktivieren läßt. Auch

dies dürfte mit einer entsprechenden Verteilung des emittierenden metallischen Bariums zusammenhängen.

Während bei *frischen* Kathoden unter dem Einfluß der Gasentladung (ebenso wie durch längeren Betrieb im Hochvakuum bei starker Heizung) Glühinseln gebildet werden, hat eine sehr *lange* Beanspruchung der Kathode durch Gasentladung schließlich eine vollständige Zerstörung der entstandenen Emissionsstellen zur Folge. Wie bei starker Heizung im Vakuum zieht sich dann die Emission auf die Glühinseln zusammen, bis diese sehr stark emittieren. Die zur Emission nötige Substanz wird dabei vollkommen verbraucht und die Glühinseln „ausgebrannt" (vgl. Fig. 15). Für jede ausgebrannte Glühinsel bildet sich eine neue, bis schließlich die ganze Schicht verbraucht ist. Manchmal (besonders bei starker Heizung) beginnt eine schon blank gebrannte Stelle von neuem zu emittieren, und man sieht im Elektronenbild, wie aktives Material ganz langsam über die dunkle Stelle



a b c d

Fig. 18.

a) und b) Veränderung einer nach dem Acidverfahren hergestellten Kathode mit dicker Schicht durch Gasentladung (Versuchsbedingungen wie bei Fig. 17, Vergr. 15fach). c) und d) Aktiver Fleck in starker Vergrößerung (c) 33fach, (d) 100fach.

„fließt". Offenbar handelt es sich hier um sehr dünne Schichten aktiven Bariums, die sich allmählich (mit 0,01 bis 0,1 mm/sec Geschwindigkeit) über die Kathode ausbreiten.

Übereinstimmend mit Brüche[1]) fanden wir, daß sich die emissionsfähige Substanz am längsten in den Gitterfurchen des Objektträgers hält. Fig. 19 zeigt ein derartiges Elektronenbild einer in einer Argonbogenentladung niedriger Spannung fast vollständig verbrannten Schicht (Acidverfahren). In natürlichem Licht erscheint die Oberfläche vollkommen blank. Auf die gleiche Erscheinung bei Emission im Hochvakuum (Fig. 16) war schon oben hingewiesen worden.

4. Beobachtung von Raumladungswolken. Wie die aufgenommenen Bilder zeigen, erstreckt sich die Gesamtemission einer Kathode im all-

[1]) E. Brüche, a. a. O.

gemeinen nicht gleichmäßig über die ganze Oberfläche, sondern enthält Stellen größerer und geringerer Dichte. Man kann daher erwarten, daß an Stellen größerer Emissionsdichte lokal begrenzte negative Raumladungen auftreten. Es ist nun interessant, daß die direkte Beobachtung im Elektronenbild die Möglichkeit gibt, solche Raumladungserscheinungen unmittelbar visuell und photographisch zu verfolgen. Wie vorauszusehen ist, bilden sich die Raumladungserscheinungen hauptsächlich vor den beschriebenen Glühinseln.

Wird die Emission einer scharf abgebildeten Kathode mit schwach ausgeprägter Glühinsel (Fig. 20a) durch höhere Heizung gesteigert, so zeigt sich im Elektronenbild folgende Erscheinung: Während die schwach

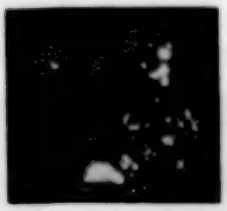


Fig. 19.
Im Argonbogen ausgebrannte Oxydschicht (Acidverfahren). Aktive Substanz nur noch in Gitterfurchen der Unterlage vorhanden.

a b c

Fig. 20.
Raumladungswolke vor einer Glühinsel.
a) Keine Raumladung, Gesamtfläche scharf b) Einstellebene wie a), höhere Heizung, lokale Unschärfe der Glühinsel; Wirbelstruktur. c) Einstellebene hinter der Kathode, Glühinsel durch lokale Raumladung hindurch scharf, Umgebung unscharf abgebildet.

emittierende *Umgebung* der Glühinsel nach wie vor scharf abgebildet bleibt (Fig. 20b), verschwimmt die hochemittierende Glühstelle allmählich, so daß schließlich in ihr keinerlei Konturen und Details mehr erkennbar sind; häufig ordnet sich die sehr verschwommene Struktur der Glühinsel in diesem Zustand zu einem wirbelartigen Gebilde. Bei Erniedrigung der Temperatur verschwindet die lokale Unschärfe des Elektronenbildes, und die ganze Kathodenoberfläche erscheint von neuem scharf. Das Gebiet der Unschärfe wächst mit steigender Emission und kann schließlich die ganze Kathode überdecken, so daß bei derselben Lage und Brennweite der magnetischen Linse, die bei geringer Emission ein scharfes Elektronenbild liefert, das ganze Kathodenbild nur noch ganz undeutlich als ein einziges wirbelförmiges Gebilde erscheint.

Wichtig für die Deutung dieses Effekts ist, daß es durch Änderung der Brennweite (des Spulenstroms) oder durch Verschieben der magnetischen Linse gelingt, die durch hohe Emission unscharf gewordenen Stellen wieder

scharf zu erhalten (Fig. 20c). Gleichzeitig erscheint das dann scharf eingestellte Bild gegen das ursprüngliche Bild sowie gegen die Umgebung gedreht; der Winkel, um den das Bild gegen den Gegenstand selbst gedreht wird, ist von Bildweite und Gegenstandsweite abhängig. Um eine unscharf gewordene Glühinsel wieder scharf abzubilden, muß die Änderung der Brennweite bzw. die Verschiebung der Linse in dem Sinne erfolgen, als würde ein von der Linse entfernteres Objekt abgebildet; es muß also dabei das Magnetfeld verkleinert oder die Linse dem Objekt genähert werden. Auch die Bilddrehung erfolgt hierbei in dem Sinne, als ob sich das Objekt von der Linse entfernt hätte. Die beschriebene Erscheinung bewirkt also ein mehr oder minder großes *scheinbares* Fortrücken der Glühinsel von der „Linse". Die Umgebung der unscharf abgebildeten Stelle, die in der Normalstellung scharf ist, wird natürlich durch Scharfeinstellung auf die scheinbar entferntere Objektebene ihrerseits unscharf (Fig. 20c) und erscheint gegen die scharf abgebildete Glühinsel verdreht.

Die Größe der scheinbaren Gegenstandsentfernung kann auch quantitativ aus der (für die hier in Frage kommenden Elektronengeschwindigkeiten vereinfachten) Beziehung zwischen Stromstärke I und Brennweite f der magnetischen Linse[1])

$$J_{\mathrm{Amp}} = \frac{220}{n}\sqrt{\frac{U_b \cdot d}{f}} = \frac{220}{n}\sqrt{\frac{U_b \cdot d\,(a+b)}{a \cdot b}} \tag{1}$$

bestimmt werden, in der U_b die Beschleunigungsspannung der Elektronen (kV), n die Windungszahl, d den mittleren Durchmesser (cm), a die Gegenstandsweite und b die Bildweite (cm) der Spule bedeutet. Auch aus dem Winkel der zwischen der ersten und der zweiten Scharfeinstellung erfolgten Bilddrehung[2])

$$\Phi = -\frac{1}{\sqrt{f}}\,\frac{\int \mathfrak{H}(z)\,dz}{\sqrt{\int \mathfrak{H}(z)^2\,dz}} \tag{2}$$

kann die scheinbare Vergrößerung der Gegenstandsweite gemessen werden. In dieser Gleichung bedeutet $\int \mathfrak{H}(z)\,dz$ das Integral über die magnetische Feldstärke der Spule in Richtung der Strahlachse.

Der geschilderte Effekt läßt sich zwanglos als Wirkung einer die Kathode ganz oder teilweise bedeckenden Raumladungswolke von Elektronen deuten. In Fig. 21 zeigt die Kurve a schematisch den Potentialverlauf im ungestörten Feld zwischen einer Kathode und einer Anode; die Kurve b

[1]) E. Ruska u. M. Knoll, ZS. f. techn. Phys. **12**, 389, 1931.
[2]) H. Busch, Arch. f. Elektrot. **21**, 587, 1927.

stellt die Potentialkurve für den Fall dar, daß der Kathode ein Gebiet negativer Raumladung vorgelagert ist. Da im Gebiet der Schwelle das Potential höher ist als das der Kathode, ist dort der — räumlich variable — Brechungsindex n kleiner als 1. n ergibt sich dabei aus der bekannten für de Broglie-Wellen gültigen Beziehung

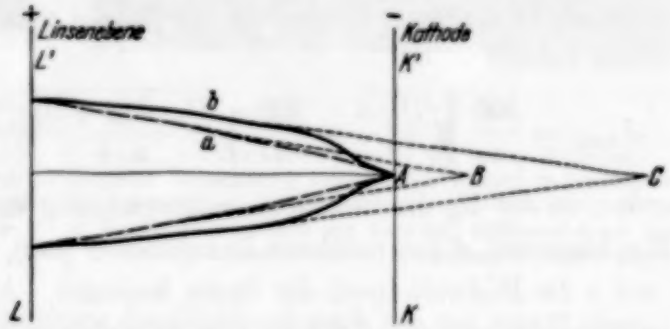
$$n = \sqrt{\frac{E - U}{E}}, \tag{3}$$

worin E die Elektronenenergie und U das Potential an der betreffenden Stelle ist.

Die lichtoptische Analogie zu dieser Erscheinung beruht auf der von Hamilton gefundenen Analogie zwischen Eikonal- und Potentialgleichung.

Fig. 21.

Fig. 22.



Potentialverlauf (Fig. 21) und Strahlengang (Fig. 22) im beschleunigenden Feld ohne (a) und mit (b) Raumladung.

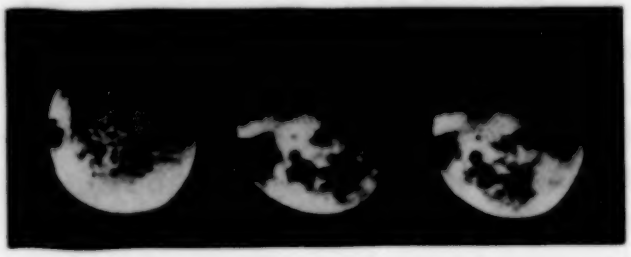
Im gleichen Sinne wie beim Einschieben eines Mediums von kleinerem Brechungsindex in ein gewöhnliches Mikroskop (z. B. Luftblase oder Schliere in der Immersionsflüssigkeit) erleiden die Strahlen eine Ablenkung derart, daß der abgebildete Gegenstand vom Beobachter fortgerückt erscheint. Der Unterschied besteht in unserem Falle nur darin, daß die Elektronenstrahlen nicht an einer diskreten Fläche (Unstetigkeit des Potentials) gebrochen, sondern durch *kontinuierliche* Änderung von n infolge der vor der Kathode liegenden Raumladungswolke und die durch sie bewirkte stetige Potentialänderung *allmählich* abgelenkt werden (Potentialverlauf Fig. 21). Das genaue optische Analogon hierzu bildet ein Immersionsobjektiv mit einer Immersionsflüssigkeit, in der sich dicht vor dem Objekt eine Schliere von kleinerem Brechungsindex als dem der Immersionsflüssigkeit befindet.

Fig. 22 zeigt unterhalb des zugehörigen Potentialverlaufs den durch eine solche Schliere bzw. Raumladung modifizierten Strahlengang. Ein von einem Punkt *A* ausgehendes Strahlenbündel von Elektronen, die ohne den Einfluß der Raumladung sich infolge des Beschleunigungsfeldes allein in unmittelbarer Nähe der Kathode auf der zum Potentialverlauf *a* (Fig. 21) gehörigen Parabelbahn *a* bewegen würden, scheint aus einem *hinter* der Kathode liegenden Punkt *B* zu kommen, der durch die an die Parabelbahn in der Linsenebene gelegte Tangente bestimmt wird[1]). Durch die magnetische Linse wird das Bündel wieder in einem Punkt abgebildet. Unter dem alleinigen Einfluß der Raumladung bewegen sich die Elektronen entsprechend dem Potentialverlauf (Fig. 21 b) auf einer durch die Veränderung von *n* [nach Gleichung (3)] gekrümmten Bahn, die schematisch in Fig. 22 eingezeichnet ist (ausgezogene Kurve *b*). Durch Anlegung der Tangenten in der Linsenebene erhält man für diesen Fall den scheinbaren Gegenstandsort *C*, der also durch den Einfluß der Raumladung ebenfalls von der Kathode fortgerückt erscheint. Solange die Raumladungsdichte gering ist, scheinen Strahlen, die von dem abbildenden System wieder in einem Punkte vereinigt werden, auch aus *einem* hinter dem wahren Objekt liegenden Punkte zu kommen, der durch den Schnittpunkt der Tangenten an die Bahnkurven nach Verlassen des Raumladungsgebiets gegeben ist. Eine reguläre *Abbildung* eines Gegenstandspunktes in einem Bildpunkt kommt freilich nur dann zustande, wenn *alle* Tangenten eines eng geöffneten Bündels wieder aus einem Punkt zu kommen scheinen, also einen gemeinsamen Schnittpunkt haben. Dies ist der Fall, wenn auch die durch die Raumladung modifizierte elektrische Potentialverteilung der Bedingung genügt, daß die Potentialflächen innerhalb des Abbildungsgebiets parallel oder sphärisch verlaufen. Bei *großer* Raumladungsdichte wird überhaupt keine reguläre Abbildung mehr möglich; in Übereinstimmung damit sind die Elektronenbilder sehr hoch emittierender Glühinseln stark verschwommen, wobei sich nicht mehr einzelne Bildpunkte einzelnen Objektpunkten zuordnen lassen. Die Fig. 20 und 23 zeigen Beispiele von Glühinseln mit Raumladung. Die Bilder 20a und 23a zeigen die ganze abgebildete Fläche scharf (schwache Heizung, keine merkliche Raumladung), in den Fig. 20b und 23b sind die Glühinseln selbst unscharf, die Umgebung scharf abgebildet, der Spulenstrom und die Linsenstellung sind die gleichen wie

[1]) Auf die durch die Krümmung der Parabelbahn bewirkte scheinbare Gegenstandsverschiebung von *A* nach *B* hat schon Busch (a. a. O.) hingewiesen. Die Krümmung und die zugehörige Verschiebung sind in der Fig. 22 absichtlich klein gehalten, um den Einfluß der Raumladung stärker hervorzuheben.

bei den Fig. 20a bzw. 23a, nur die Heizung und damit die Emission ist erhöht. In den Fig. 20c und 23c ist bei ebenfalls erhöhter Heizung der Spulenstrom verkleinert, so daß die auf eine hinter der wahren Objektebene liegende Gegenstandsebene scharf eingestellt ist. Durch die Raumladungswolke hindurch ist hier die Glühinsel in allen Einzelheiten deutlich sichtbar. Die Fig. 24 und 25 zeigen ebenfalls in großer Vergrößerung Glühinseln, die durch eine Raumladungswolke hindurch abgebildet sind.

In engem Zusammenhang mit diesen bei starken Raumladungen in Erscheinung tretenden charakteristischen Abbildungsfehlern magnetischer „Linsen" steht die beobachtete wirbelförmige Struktur an Stellen starker



a b c

Fig. 23.
Raumladungswolke vor einer Glühinsel auf dicker Oxydschicht.
a) Raumladungsfrei, b) Glühinsel durch Raumladung unscharf,
c) Glühinsel durch Raumladung scharf abgebildet.

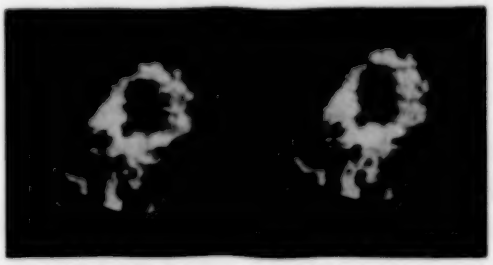


Fig. 24.
Glühinseln. (Vergr. 45 fach.)

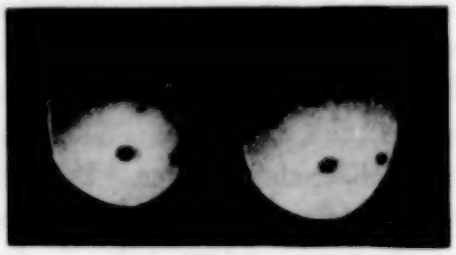


Fig. 25.
Glühinseln.

Raumladung (Fig. 20b und 23b). Da bei Umkehrung der Stromrichtung der magnetischen Spule auch die Wirbel ihren Drehsinn umkehren, sind sie durch das Übergreifen des abbildenden Magnetfeldes auf die Bahnen der im Gebiet der Raumladung stark verlangsamten Elektronen zu erklären. Für diese Erklärung spricht, daß sie nur bei relativ kleiner Gegenstandsweite der magnetischen Linse erscheinen. Qualitativ könnte man die Wirbel dadurch deuten, daß die Elektronen durch die senkrecht in die Kathodenfläche eintretenden magnetischen Kraftlinien auf Kreisbahnen gezwungen werden.

Nur ein relativ geringer Teil der kreisenden Elektronen erhält hinreichende Energie, um die negative Potentialschwelle der Raumladung zu überwinden; nur dieser wird durch das beschleunigende Feld erfaßt und auf den Fluoreszenzschirm abgebildet. Wir hätten es also mit einer gewissermaßen als selbständige Elektronenquelle wirkenden Elektronenwolke zu tun, die durch einen Bruchteil der die Wolke verlassenden Elektronen abgebildet wird.

Besondere Bedeutung kommt den hier beschriebenen Raumladungswolken bei der Deutung der Charakteristik von Oxydkathoden zu. Es ist bekannt, daß Oxydkathoden im allgemeinen keinen Sättigungsstrom zeigen. Untersucht man nun den Stromspannungsverlauf einer Kathode, die im Elektronenbild eine ziemlich gleichmäßige Oberfläche zeigt (vgl. z. B. Fig. 10a, Pastekathode), so erhält man eine Kurve mit ausgesprochenem Sättigungscharakter. Zwischen 50 und 2000 Volt Röhrenspannung steigt der Strom nur noch um etwa 10% seines Wertes bei 2000 Volt an, und der Stromanstieg wird mit höherer Spannung immer flacher. Im Gegensatz hierzu zeigen Kathoden, auf denen sich raumladungsbedeckte Glühinseln befinden, einen erheblich anderen Emissionsverlauf. Obwohl eine genaue quantitative Prüfung hier bisher nicht vorgenommen wurde, da bei starker Heizung leicht Spuren von Stoßionisation die Meßresultate verfälschen können, so zeigte sich doch allgemein, daß der Strom bis zu Spannungen von 2000 Volt einen relativ steilen Anstieg hat und auch bei kleinem Absolutwert keinerlei Ähnlichkeit mit einer Sättigungskurve aufweist, wie im Falle einer gleichmäßig emittierenden und praktisch raumladungsfreien Schicht. Es scheint also, daß der Emissionsstrom der Glühinseln, vor denen sich Raumladungswolken bilden, praktisch durch diese begrenzt wird und daher für diesen Teil der Emission auch bei den verwendeten für Oxydkathoden relativ hohen Spannungen von etwa 2000 Volt noch das $V^{3/2}$-Gesetz gilt, während andere Teile der Schicht schon nahezu Sättigungsemission zeigen. Durch die Höhe des Anteils der Glühinseln an der Gesamtemission, der, wie wir sahen, seinerseits sehr stark von der Heizung und vom Emissionsstrom selbst abhängt, wird also der resultierende Gesamtverlauf der Stromspannungscharakteristik bestimmt sein. Das Fehlen eines wahren Sättigungswerts der Gesamtemission an normalen Oxydkathoden erklärt sich demnach durch das im Elektronenbild bestätigte verstärkte Auftreten von Glühinseln mit Raumladungswolken bei Erhöhung der Emission.

Die bekannte Tatsache, daß Oxydkathoden bei Ionenbombardement in der Gasentladung wesentlich höhere Emission zeigen als beim Betrieb im Hochvakuum, dürfte ebenfalls damit zusammenhängen, daß beim Betrieb

im Hochvakuum der Strom auch bei relativ hoher Spannung durch die *lokalen*, an den Glühinseln auftretenden Raumladungen begrenzt ist. Die in der Entladung auftreffenden Ionen hingegen zerstören diese Raumladung, so daß sehr viel höhere Emission erzielt werden kann.

Nicht nur vor stark emittierenden Stellen, sondern auch in Vertiefungen der Kathodenoberfläche werden sich entsprechend der Inhomogenität des Feldes Raumladungen ansammeln[1]). Die Elektronenbilder Fig. 6a und b, in denen die eingeritzten Gitterfurchen je nach der Einstellung auf eine in oder vor der Kathodenoberfläche liegende Ebene hell oder dunkel auf dem Leuchtschirm zu sehen sind, scheinen auf die Richtigkeit dieser Annahme hinzuweisen.

Die Emissionsstromdichte innerhalb der Glühinseln konnte größenordnungsmäßig durch Messung des Stromes und der Emissionsfläche im Elektronenbild abgeschätzt werden. Es ergaben sich dabei unerwartet hohe Werte, die etwa 1 bis 10 Amp./cm^2 betragen können. Genauere Messungen dieser Stromdichte und der Dichte der Raumladungswolken [Gleichung (1) und (2)] werden zweifellos eine Reihe näherer Aufschlüsse über den Mechanismus der Elektronenemission von Oxydkathoden geben.

Zum Schluß möchten wir nicht versäumen, Herrn Prof. Hertz für die weitgehende Förderung unserer Arbeit unseren besten Dank auszusprechen.

Berlin-Charlottenburg, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Juli 1932.

---

[1]) Schon vor längerer Zeit hat H. Rothe (ZS. f. Phys. **36**, 741, 1926) Einzelheiten des Verlaufs der Charakteristik von Oxydkathoden mit rauher Oberfläche mit dem Vorhandensein derartiger Raumladungen zu erklären versucht.

Einfluß von Fremdzusätzen auf die Kohäsionsgrenzen und die ultramikroskopische Solbildung synthetischer Steinsalzkristalle.

III. Zusätze von Schwermetallchloriden.

Von **Walter Metag** in Halle (Saale).

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 1. August 1932.)

Es wird der Einfluß geringer Mengen von CuCl, AgCl, TlCl und $PbCl_2$ auf die Kohäsionsgrenzen und die Ultramikronenzahl synthetischer Steinsalzkristalle untersucht. Es bestätigt sich, daß die Festigkeitszunahmen in allen Fällen an amikroskopischen, wahrscheinlich stets molekulardispersen Einbau geknüpft sind, ferner daß zweiwertige Zusatzkationen erheblich stärkere Wirkungen geben als einwertige.

§ 1. Übersicht. Der Einfluß von Fremdzusätzen auf die Kohäsionsgrenzen und die ultramikroskopische Solbildung synthetischer Steinsalzkristalle ist bisher im wesentlichen nur für KCl und die Erdalkalichloride untersucht worden[1]). Festigkeitssteigerungen wurden in diesen Fällen nur gefunden, solange keine ultramikroskopische Ausscheidung stattfindet und der Einbau des Zusatzstoffes als *molekulardispers* angenommen werden darf. *Zweiwertige* Fremdmoleküle ergaben hierbei sehr viel stärkere Wirkungen als *einwertige*.

Um eine Vorstellung von dem Geltungsbereich dieser Ergebnisse zu gewinnen, werden in der vorliegenden Arbeit Zusätze von *Schwermetallchloriden* (CuCl, AgCl, TlCl, $PbCl_2$) untersucht. Die Wahl dieser Zusatzstoffe wurde durch den Wunsch bestimmt, nunmehr auch die mechanischen Eigenschaften der bekannten *Pohlschen Kristallphosphore* kennen zu lernen. Die bereits genauer festgelegten optischen Eigenschaften der letzteren ergeben hier bezüglich der Natur und Menge der eingebauten Substanz wertvolle Anhaltspunkte[2]). Die (in KCl) eingebauten Fremdstoffmengen wurden in Göttingen überdies auf chemischem Wege zu bestimmen gesucht[3]). An den von uns hergestellten Steinsalzkristallen mit Schwermetallzusatz

[1]) I. Teil: A. Edner, ZS. f. Phys. **73**, 623, 1932; II. Teil: H. Schönfeld, ebenda **75**, 442, 1932.

[2]) Vgl. R. Hilsch, ZS. f. Phys. **44**, 860, 1927; A. Smakula, ebenda **45**, 1, 1927; R. Hilsch u. R. W. Pohl, ebenda **48**, 384, 1928; A. M. Mac Mahon, ebenda **52**, 336, 1928; M. Forró, ebenda **56**, 235, 534, 1929; W. Koch, ebenda **59**, 378, 1930; H. Fromherz u. W. Menschick, ZS. f. phys. Chem. (B) **3**, 1, 1929; H. Fromherz, ZS. f. Phys. **68**, 233, 1931.

[3]) W. Koch, ZS. f. Phys. **57**, 638, 1929.

konnten die aufgenommenen Mengen in einigen Fällen durch *Dichtebestimmungen* festgestellt werden, worüber in der nachfolgenden Arbeit von J. Köhler berichtet wird.

In Verbindung mit der Frage nach der Art des Einbaues der Fremdmoleküle ist es von besonderem Interesse, daß bei Schmelzzusatzmengen von der Größenordnung weniger Hundertstel Molprozent ein Maximum der Färbbarkeit von NaCl für Röntgenlicht besteht[1]). Die elektrische Leitfähigkeit der Kristalle zeigt ebenfalls ein Maximum, jedoch bei erheblich höheren Zusatzmengen[2]). Die Entstehung dieser Maxima dürfte demnach eher mit dem Mechanismus der betreffenden Eigenschaften, als mit einer besonderen Art der Einlagerung des Fremdstoffes zusammenhängen. In der Tat hat sich bereits für eingebaute NO_3-Ionen gezeigt, daß bei der Zusatzkonzentration maximaler Färbbarkeit keine Besonderheit der Festigkeitseigenschaften vorliegt[3]). Dieses Ergebnis wird im nachfolgenden für eingelagerte Schwermetallkationen bestätigt.

Der Anstieg der Kohäsionsgrenzen mit zunehmendem Schwermetalleinbau ist wiederum an *molekulardisperse* Einlagerung geknüpft. Er bestätigt ferner die *größenordnungsmäßig verschiedene Wirkung ein- und zweiwertiger Fremdbausteine*; die $PbCl_2$-Kristallphosphore zeigen dem zusatzfreien Steinsalz gegenüber ähnlich hohe Verfestigungen wie die wirksamsten Zusätze von Erdalkalichloriden.

§ 2. Streckgrenzenbestimmung und Eigenschaften des Ausgangsmaterials. Als Ausgangsmaterial für die Kristallherstellung aus dem Schmelzflusse diente das gleiche reinste NaCl-de Haen-Präparat mit Analysenschein der Fabrikationsnummer 186 wie in den vorangegangenen Arbeiten von Edner und Schönfeld[4]). Wie dort wurden ausschließlich horizontale Würfelspaltstäbchen der durch maximale Reinheit gekennzeichneten „Grundkristall"-Schichten untersucht. Auch die Festigkeitsversuche und Ultramikronenzählungen erfolgten wie in den genannten Arbeiten, auf die bezüglich aller Einzelheiten verwiesen sei. Wiederum wurden die *Kohäsionsgrenzen* allein *für Zug senkrecht zur Würfelebene* in Zimmertemperatur ermittelt.

Die Bestimmung einer „Streckgrenze" erfolgte abweichend von dem früheren, auf dem Erscheinen von Translationsstreifung beruhenden Verfahren mittels der Spannungsdoppelbrechung. Die Größe der Spannungs-

[1]) A. Smakula, Göttinger Nachr. math.-phys. Kl. 1929, S. 110.
[2]) A. D. Goldhammer, ZS. f. Phys. **57**, 173, 1929, § 7.
[3]) H. Schönfeld, a. a. O., § 6.
[4]) Vgl. den bei A. Edner, a. a. O., § 2, abgedruckten Analysenschein.

doppelbrechung ist hier allerdings merklich geringer als bei den Kaliumhalogeniden[1]), so daß selbst der Beginn der ersten doppelbrechenden Gleitschichten zwischen gekreuzten Nicols erst nach stärkeren Anfangsverformungen[2]) sichtbar wird (Fig. 1). Als Streckgrenze wurde jene Spannung S definiert, bei der die erste doppelbrechende Rhombendodekaederschicht den Kristall völlig durchsetzt. Zur Ermittlung dieser Spannung wurde die stetige Belastungssteigerung unterbrochen, die Last abgelesen und bis zur Zerreißspannung Z stetig weiterbelastet. Zahlreiche Versuche ohne Unterbrechung der Belastungszunahme ergaben die gleiche Zerreißfestigkeit. Die Belastungsgeschwindigkeit der Kristallstäbchen betrug in allen Fällen 1 bis 2 g/mm² sec.

Fig. 1. „Anspringen" der beiden ersten, doppelbrechenden Gleitschichten während des Zugversuches an einem synthetischen Steinsalzkristall.

Die für zusatzfreie Kristalle erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 den von Edner und Schönfeld ermittelten Daten gegenübergestellt. Mittlere Zerreißgrenze und Ultramikronenzahl zeigen ausgezeichnete Übereinstimmung, ebenso die beiden mit stetiger Belastungssteigerung erhaltenen Streckgrenzen. Versuche über den Einfluß der Belastungsgeschwindigkeit auf die Zugfestigkeit ergaben, wie bei Schönfeld, einen eben merklichen Effekt; die Mittelwerte von Z: 217 ± 4 g/mm² für 35 g/mm² sec und 231 ± 9 g/mm² für 0,5 g/mm² sec, sind jedoch etwas größer als die von Schönfeld gefundenen.

*Tabelle 1. Streckgrenze und Zugfestigkeit zusatzfreier synthetischer Steinsalzkristalle aus de Haen-*NaCl Nr. 186 *für Zug senkrecht zur Würfelebene.*

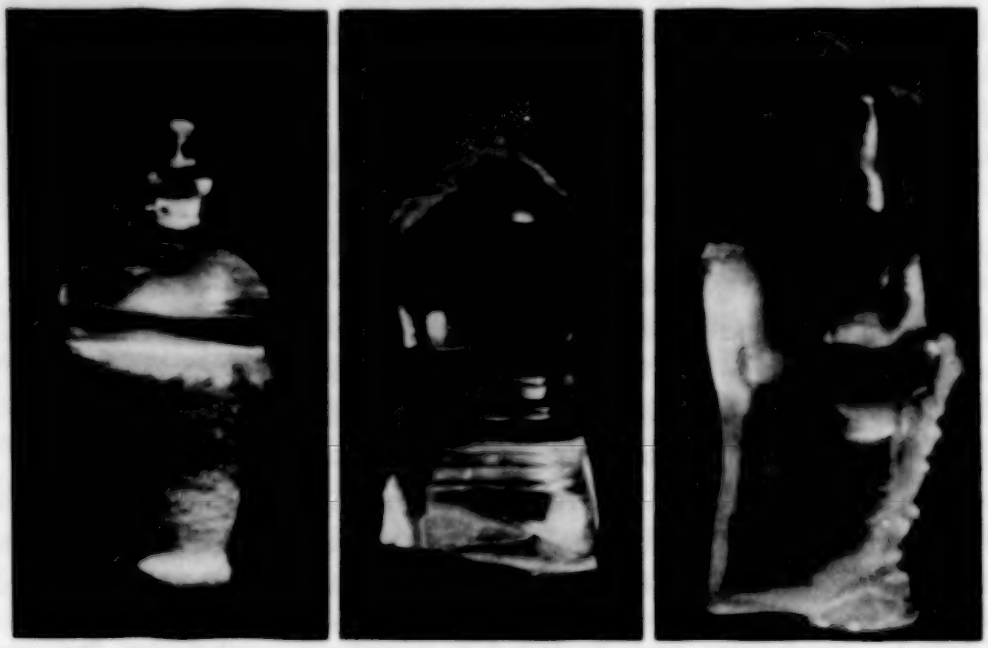
Verfahren zur Bestimmung der Streckgrenze	Streckgrenze S g/mm²	Mittlere Zerreißgrenze Z g/mm²	Ultramikronenzahl N	Autor
Translationsstreifung, Belastungssteigerung stetig ~ 2 g/mm² sec	165 ± 6	223 ± 8	165 ± 20	Edner
Translationsstreifung, Belastungssteigerung unstetig ~ 2 g/mm² sec	149 ± 3	221 ± 7	149 ± 12	Schönfeld
Doppelbrechende Gleitschichten, Belastungssteigerung stetig 1 bis 2 g/mm² sec	160 ± 5	224 ± 8	147 ± 12	Metag

[1]) W. Schütze, ZS. f. Phys. **76**, 135, 151, 1932.

[2]) Die „photochemisch" bestimmte „Elastizitätsgrenze" des zusatzfreien Kristallmaterials liegt bei 50 g/mm²; vgl. H. J. Schröder, ZS. f. Phys. **76**, 608, 1932, Fig. 9.

Zur Kontrolle der Sauberkeit der Herstellungsbedingungen für die Kristalle mit Fremdzusatz wurde, wie schon bei Edner und Schönfeld, hin und wieder die Herstellung zusatzfreier Kristalle eingeschaltet, deren Eigenschaften innerhalb der Fehlergrenzen mit den Daten der Tabelle 1 übereinstimmten.

§ 3. Einbau von CuCl. Die Mischungsverhältnisse des Systems CuCl + NaCl[1]) können noch nicht als ausreichend geklärt betrachtet werden; für geringe Mengen CuCl dürfte Mischkristallbildung anzunehmen



a b c

Fig. 2. NaCl-Schmelzflußkristalle mit eingebauten Fremdstoffen.
a Schmelzzusatz 2,8 Mol-% CuCl, b Schmelzzusatz 3,2 Mol-% AgCl,
c Schmelzzusatz 0,019 Mol-% $PbCl_2$.

sein. Das hier benutzte farblose CuCl von de Haen wurde mit NaCl bedeckt geschmolzen, wobei keinerlei Färbung und meist auch keine Chlorabspaltung auftrat. Die aus der Schmelze gezogenen Kristalle waren bis 1,7 Mol-% Schmelzzusatz zur Gänze wasserklar; bei höheren Konzentrationen schreitet die milchigweiße Entmischungszone von unten nach oben vor (Fig. 2a) und erreicht oberhalb 3 Mol-% die Grundkristallschicht. Aus den Dichtebestimmungen von J. Köhler[2]) berechnet sich für die Grundkristallschicht eines Kristalls mit 1,75 Mol-% Schmelzzusatz ein Ein-

[1]) C. Sandonnini, Lincei Rend. (5) **20**[1], 172, 233, 1911; E. Korreng, Dissertation Berlin 1913.

[2]) Vgl. die nachfolgende Arbeit.

bau von 0,08 Mol-%; in den Entmischung zeigenden Kristallteilen wurden 0,7 Mol-% CuCl nachgewiesen. Die Farbe des Schmelzrückstandes bei größeren Zusatzmengen war schmutzig-violett, in seiner wässerigen Lösung war die grüne Farbe vorherrschend, die das hygroskopische CuCl an der Luft bei Wasseraufnahme zeigt. Alle Ergebnisse weisen darauf hin, daß CuCl in die Kristalle unzerstört eingebaut werden kann. Nach Anregung mit Al-Funkenlicht zeigten sie sehr deutliche, langsam abklingende Phosphoreszenz.

Kristalle mit $CuCl_2$-Zusatz ergaben quantitativ übereinstimmende Resultate mit den Kristallen mit CuCl-Zusatz gleicher Mol-Konzentration, jedenfalls infolge des ab 500° C eintretenden Überganges von $CuCl_2$ in

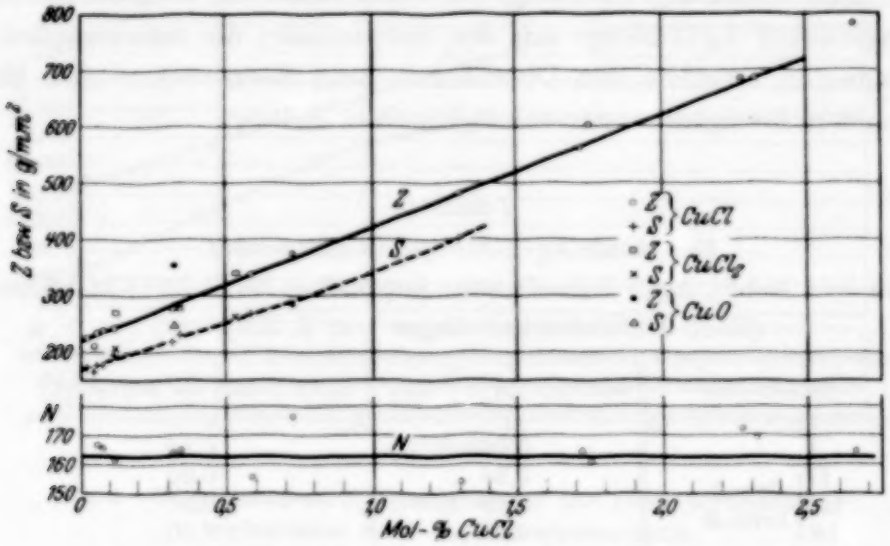


Fig. 3. Zerreißfestigkeit Z, Streckgrenze S und Ultramikronenzahl N synthetischer NaCl-Kristalle mit eingebautem Cu Cl.

CuCl unter Chlorabspaltung. Der Zusatz einer geringen Menge des schwarzgefärbten CuO lieferte gleichfalls einen farblosen Kristall, jedoch mit deutlich verschiedenen Eigenschaften. Beim Tempern wasserklarer Spaltstäbchen mit eingebautem CuCl trat keine sichtbare Veränderung auf, für höheren CuCl-Gehalt oberflächliche Schwärzung, die wohl auf Bildung von CuO zurückzuführen ist.

Die Zunahme der Streckgrenze S und der mittleren Zerreißfestigkeit Z für Schmelzzusatzkonzentrationen unterhalb der Entmischungsgrenze zeigt Fig. 3; die Ultramikronenzahl N ist im gesamten Bereiche konstant (163 ± 7) und etwas größer als für das zusatzfreie Ausgangsmaterial (147 ± 12), was von Edner und Schönfeld bei anderen Zusatzstoffen gleichfalls gefunden wurde. Die Anstiege der Kohäsionsgrenzen sind von bemerkenswert linearem

Verlauf[1]); die Streckgrenze konnte dabei von 1,7 Mol-% Schmelzzusatz aufwärts nicht mehr festgestellt werden, da vor dem Zerreißen zwischen gekreuzten Nicols keine doppelbrechende Gleitschichten erkennbar wurden.

§ 4. Einbau von AgCl. Das System AgCl + NaCl bildet eine lückenlose Mischkristallreihe. Bei den vorliegenden Versuchen wurden Schmelzzusätze von reinstem de Haen-AgCl bis zu 11 Mol-% benutzt. Das Aussehen der wasserklaren Kristalle (Fig. 2b) unterscheidet sich in keiner Weise von dem der zusatzfreien NaCl-Kristalle. Die tatsächlich eingebauten AgCl-Mengen wurden von J. Köhler für den Fall eines Schmelzzusatzes von 3,44 Mol-% besonders eingehend untersucht. Die seiner nachfolgenden Arbeit entnommene Tabelle 2 zeigt die vorauszusehende langsame Zunahme der eingebauten AgCl-Menge mit der Schichttiefe; die interessanten Verschiedenheiten zwischen den Oberflächen- und Kernstücken sind für die vorliegenden Festigkeitsuntersuchungen ohne Belang.

Tabelle 2.

Eingebaute AgCl-*Mengen in Molprozent eines mit* 3,44 Mol-% AgCl *Schmelzzusatz hergestellten* NaCl-AgCl-*Mischkristalls.*
(Nach Dichtebestimmungen von J. Köhler.)

Schicht Nr.		Mittlerer AgCl-Gehalt	AgCl-Gehalt der Kernstücke
I		0,94	0,94
II	Grund-	0,94	0,95
III	kristall	0,95	0,96
IV		0,98	1,00
V		1,01	1,04
VI		1,07	—
VII		1,07	1,10
VIII		1,07	1,09
IX		1,06	1,09
X		1,06	1,10

Die Ergebnisse der Festigkeitsversuche sind in Fig. 4 wiedergegeben. Der Anstieg der Kohäsionsgrenzen verläuft bis etwa 1,2 Mol-% Schmelzzusatz linear[2]), bei höheren Konzentrationen sind Sättigungswerte angedeutet. Die Ultramikronenzahl beträgt unabhängig von der Zusatzmenge

[1]) Ähnlich der optische Befund bei M. Forró, ZS. f. Phys. **56**, 235, 1929, Tabelle 1; vgl. auch A. Smakula, ebenda **45**, 1, 1927, Tabelle 1.

[2]) Das gleiche findet A. Smakula, ebenda **45**, 1, 1927, Tabelle 2, für die Stärke der bis 0,6 Mol.-% Schmelzzusatz untersuchten AgCl-Absorptionsbande in NaCl.

157 ± 12, was hier noch innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Befund am zusatzfreien Kristall (147 ± 12) übereinstimmt.

Eine photochemisch bedingte Schwärzung durch Silberausscheidung konnte in den Kristallen der hier untersuchten Konzentrationen selbst nach mehrtägiger Exposition am Tageslicht nicht festgestellt werden; dagegen war der Schmelzrückstand sogleich nach Beendigung der Kristallherstellung schon bei geringen Zusatzmengen durch eine blauschwarze Färbung gekennzeichnet. Erst ein aus einem Kristall mit 10,5 Mol-% AgCl Schmelzzusatz parallel zur Ziehrichtung gespaltenes Stäbchen zeigte in seinem unteren, AgCl-reicheren Teil eine mit der Belichtung zunehmende

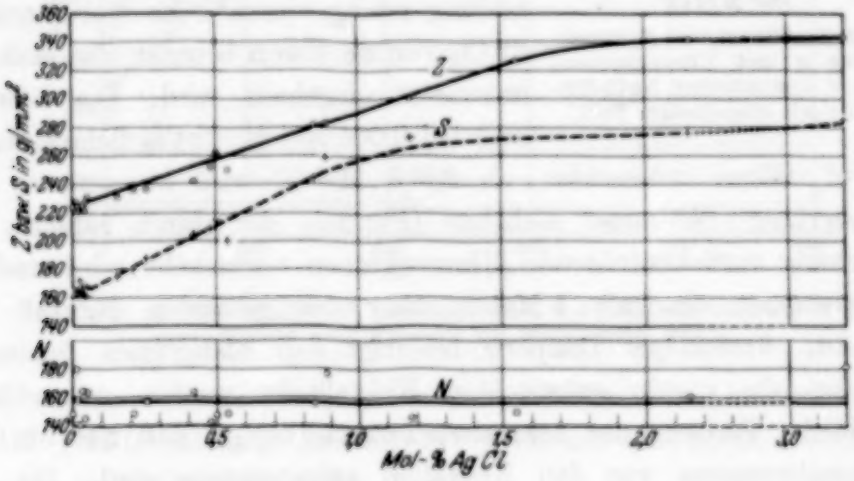


Fig. 4. Zerreißfestigkeit Z, Streckgrenze S und Ultramikronenzahl N synthetischer NaCl—AgCl-Mischeinkristalle.

schwache Braunfärbung; die ultramikroskopische Untersuchung ergab daselbst eine deutliche Vermehrung der Anzahl und Helligkeit der Ultramikronen. Bei Bestrahlung mit Al-Funkenlicht *beschränkt sich die* auch an allen übrigen Kristallen beobachtete *helle Phosphoreszenz auf die ungefärbten Kristallteile.* Die Phosphoreszenz war schon nach einer Sekunde Bestrahlungsdauer visuell deutlich wahrnehmbar; 12stündiges Tempern oder Druckverformung der Kristalle bis nahe an ihre Druckfestigkeit ließen keinen merklichen Einfluß auf das Nachleuchten erkennen.

§ 5. Einbau von TlCl. Das System TlCl + NaCl besitzt bei 412° C einen eutektischen Punkt mit 82 Mol-% TlCl; Mischkristallbildung scheint bisher nicht festgestellt zu sein. Die mit reinstem de Haen-TlCl hergestellten wasserklaren Einkristalle zeigten einen linearen, auffallend geringen Anstieg der Streckgrenze und Zerreißfestigkeit mit der nur bis

1 Mol-% geprüften Konzentration des Schmelzzusatzes[1]) (Fig. 5). Die Ultramikronenzahl erwies sich im untersuchten Bereiche als konstant (199 ± 11) und merklich erhöht gegenüber dem zusatzfreien Kristallmaterial (147 ± 12). Die Stärke der Phosphoreszenz der hier untersuchten TlCl-haltigen Kristalle bleibt hinter jener der CuCl- bzw. AgCl-haltigen Phosphore deutlich zurück.

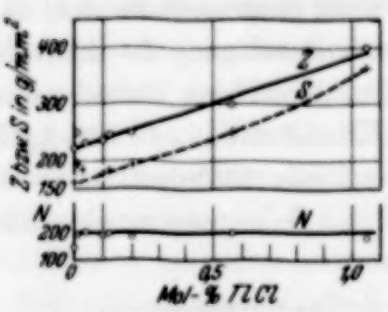


Fig. 5. Zereißfestigkeit Z, Streckgrenze S und Ultramikronenzahl N synthetischer NaCl-Kristalle mit eingebautem TlCl.

§ 6. Einbau von $PbCl_2$. Das System $PbCl_2 + NaCl$ besitzt bei 411° C ein Eutektikum mit 75 Mol-% $PbCl_2$[2]); bei geringen $PbCl_2$-Gehalten ist Mischkristallbildung nachgewiesen[3]). Es wurde reinstes $PbCl_2$ von de Haen benutzt, das praktisch unzersetzt eingebaut wird. Die Kristalle sind bei 0,005 Mol-% $PbCl_2$ Schmelzzusatz noch zur Gänze wasserklar, ab 0,019 Mol-% wird im unteren Teil ein blaugrüner Schimmer sichtbar (Fig. 2c), der durch zahllose, auf Entmischung zurückzuführende Ultramikronen verursacht wird und bei Konzentrationen oberhalb 1 Mol-% über den gesamten Kristall verbreitet ist. 6stündiges Tempern beseitigt den blaugrünen Schimmer vollständig, die vorhin entmischten Kristallteile werden wasserklar[4]). Die gelbliche Färbung der Schmelzrückstände belegt, daß nur ein Teil des Schmelzzusatzes von den Kristallen aufgenommen wird. Die von J. Köhler an einem Kristall mit 0,05 Mol-% $PbCl_2$-Schmelzzusatz ausgeführten Dichtebestimmungen ergeben einen tatsächlichen Gehalt von 0,009 Mol-% $PbCl_2$ in der Grundkristallschicht.

Der Verlauf der Zunahme von Streckgrenze, Zerreißfestigkeit und Ultramikronenzahl mit steigendem $PbCl_2$-Schmelzzusatz ist in Fig. 6

[1]) Von Herrn J. Köhler vorgenommene Dichtebestimmungen an einem Kristall mit der Kennzeichnung 0,54 Mol-% TlCl-Schmelzzusatz würden für die eingebaute Menge weniger als 0,0016 Mol-% TlCl ergeben, den Grenzwert der hier durch Dichtebestimmungen feststellbaren kleinsten Fremdstoffmenge. Mit Rücksicht auf den systematischen Anstieg der Kohäsionsgrenzen in Fig. 5 und der chemischen Analysen von TlCl-KCl-Phosphoren bei W. Koch, ZS. f. Phys. **57**, 638, 1929, ist jedoch die Vermutung nicht auszuschließen, daß versehentlich ein zusatzfreier Kristall vorlag.

[2]) K. Treis, Neues Jahrb. f. Min., Beil.-Bd. **37**, 766, 1914.

[3]) O. Hahn, Berl. Ber., phys.-math. Kl., 1932, S. 2; Die Naturwissensch. **20**, 86, 1932.

[4]) Diese Veränderung dürfte nach unveröffentlichten Versuchen von Herrn Dr. E. Rexer mit der Eindiffusion von Sauerstoff in den Kristall zusammenhängen, somit eine chemische Reaktion im Kristallinnern anzeigen.

dargestellt und läßt drei verschiedene Abschnitte erkennen[1]). Bis 0,0008 Mol-% findet ein äußerst steiler Anstieg der Kohäsionsgrenzen statt, das weniger steile lineare Anwachsen des zweiten Abschnittes reicht bis etwa 0,018 Mol-%; bei weiterem Einbau ist keine Streckgrenze mehr beobachtbar, eine nennenswerte weitere Verfestigung tritt nicht mehr auf[2]).

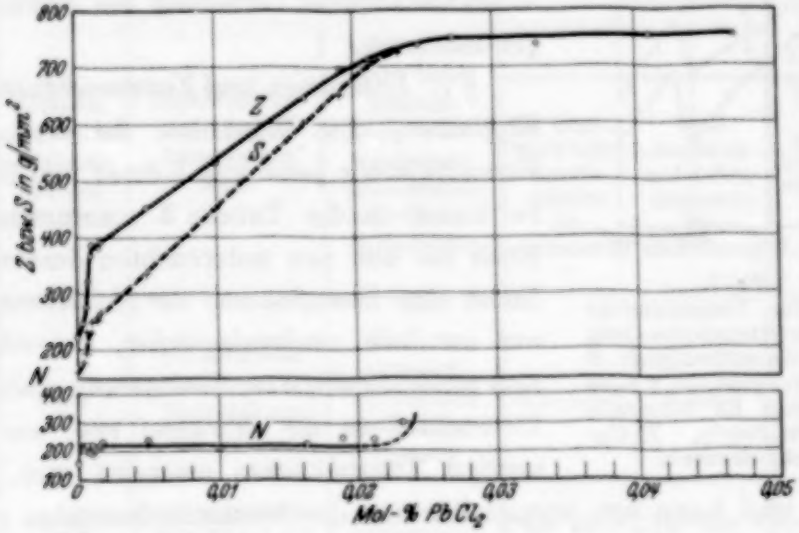


Fig. 6. Zerreißfestigkeit Z, Streckgrenze S und Ultramikronenzahl N synthetischer NaCl-Kristalle mit eingebautem $PbCl_2$.

Die Ultramikronenzahl besitzt im zweiten Abschnitt den konstanten Wert von 217 ± 16 (zusatzfreier Kristall: 147 ± 12) und wird bei höheren Konzentrationen unbestimmbar groß.

Den Einfluß des Temperns auf die Kohäsionsgrenzen eines mit 0,0104 Mol-% $PbCl_2$-Schmelzzusatz hergestellten Kristalls zeigt Fig. 7. Um das Verhalten in der Umgebung des eutektischen Punktes (411° C) kennen zu lernen, wurden die wasserklaren Würfelspaltstäbchen bei 300, 400, 450 und 600° C je 6 Stunden im elektrischen Ofen erhitzt. Die zwischen 400 und 450° C gelegene Unstetigkeit zeigt, daß ein Überschreiten der

[1]) Ob in den beiden ersten Abschnitten verschiedene Arten des Einbaues (echte Mischkristallbildung und adsorptive Einlagerung) vorliegen oder nur merklich verschiedene Bruchteile des Schmelzzusatzes eingebaut werden, wird naturgemäß nur auf anderem Wege, durch quantitative Absorptionsmessungen und die Methode der radioaktiven Indikatoren (O. Hahn, a. a. O.) zu entscheiden sein.

[2]) Der Einfluß eines Schmelzzusatzes von 0,025 Mol-% $PbCl_2$ auf die Kohäsionsgrenzen synthetischer NaCl-Kristalle wurde bereits von F. Blank und A. Smekal, Die Naturwissensch. **18**, 306, 1930, geprüft. Die dort für unreineres Ausgangsmaterial gefundene Zunahme der Zerreißfestigkeit: $890 - 340 = 550$ g/mm² stimmt mit der hier erhaltenen von $756 - 224 = 532$ g/mm² innerhalb der damaligen Fehlergrenzen überein.

eutektischen Temperatur auf die Verteilung des eingebauten Fremdstoffes im Kristall und dessen Festigkeitseigenschaften von wesentlichem Einfluß ist.

Die oben erwähnten blaugrün schimmernden Kristallteile zeigten im Gegensatz zu den wasserklaren keine Phosphoreszenz, was für die bekannte Auffassung spricht, daß das Nachleuchten an molekulardisperse Verteilung des Fremdstoffes gebunden ist.

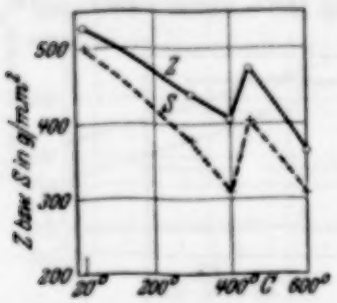


Fig. 7.
Einfluß der Temperaturlage 6stündiger Wärmebehandlung auf die Zerreißfestigkeit Z und die Streckgrenze S eines synthetischen Na Cl-Kristalls mit 0,0104 Mol-% $PbCl_2$-Schmelzzusatz.

§ 7. Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse. Die Ergebnisse der vorliegenden Versuche sowie jener von Edner und Schönfeld sind in der Tabelle 3 zusammengefaßt. Auch bei den neu untersuchten Zusatzstoffen findet eine *Beeinflussung der Kohäsionsgrenzen nur im Falle amikroskopischer, wahrscheinlich stets molekulardisperser Einlagerung* statt. Der *Unterschied in der Wirkung ein- und zweiwertiger Zusatzkationen* erscheint von neuem bestätigt und kann am unmittelbarsten der zusammenfassenden graphischen Darstellung in Fig. 8 entnommen werden, deren Abszissen die *Schmelzzusätze* in Molprozenten angeben. Bei Berücksichtigung der von

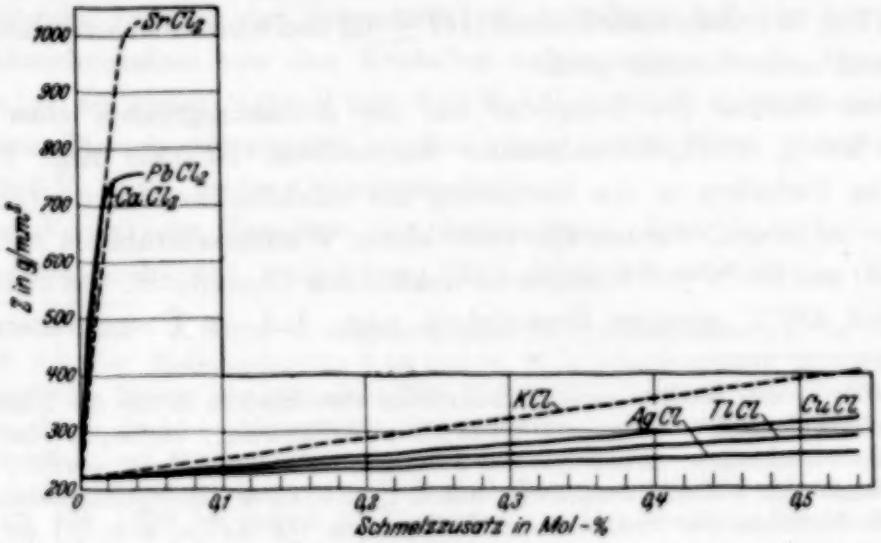


Fig. 8. Einfluß ein- und zweiwertiger Fremdkationen auf die Zerreißfestigkeit synthetischer Steinsalzkristalle.

J. Köhler bestimmten *wahren Einbaumengen* einzelner Stichproben — für CuCl 5%, AgCl 28%, $PbCl_2$ 18% des Schmelzzusatzes — in Verbindung mit dem *linearen Zusammenhang zwischen Kohäsionsgrenzen und Schmelz-*

zusatz bleiben die Unterschiede zwischen ein- und zweiwertigen Zusatzstoffen wesentlich ungeändert.

Tabelle 3.

Einbau ein- und zweiwertiger Fremdstoffkationen in Na Cl-*Schmelzflußkristalle.*

Salz	Molvolumen im festen Zustande bezogen auf Na Cl	Eigenschaften des binären Systems mit Na Cl	Art des Einbaues in bei Zimmertemperatur mechanisch vollkommene Na Cl-Schmelzflußkristalle	Schmelzzusatz in Mol		Maximalwerte der Kohäsionsgrenzen in Vielfachen der Kohäsionsgrenzen des zusatzfreien Na Cl-Kristalls	
				bei Beginn merklicher mechanischer Beeinflussung	beim Maximum molekulardisperser Beeinflussung	*S*	*Z*
Cu Cl	0,88	beschränkte Mischbarkeit? Eutektikum bei 325° C	amikroskopisch, vermutlich molekulardispers	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$	$2{,}7 \cdot 10^{-3}$	2,5	3,3
Ag Cl	0,95	unbeschränkte Mischbarkeit	molekulardispers	$4{,}4 \cdot 10^{-4}$	$\geqq 5 \cdot 10^{-3}$	$\geqq 1{,}7$	$\geqq 1{,}5$
Tl Cl	1,29	Eutektikum bei 412° C	amikroskopisch, vermutlich molekulardispers	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	$> 1{,}1 \cdot 10^{-3}$	$> 2{,}3$	$> 1{,}8$
K Cl	1,39	beschränkte Mischbarkeit	molekulardispers	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	$2{,}2 \cdot 10^{-3}$	3,8	3,1
$PbCl_2$	1,74	beschränkte Mischbarkeit Eutektikum bei 411° C	molekulardispers	$0{,}4 \cdot 10^{-5}$	$\sim 27 \cdot 10^{-5}$	4,6	3,3
$CaCl_2$	1,87	Hochtemperatur-Mischkristalle? Entmischung bei Zimmertemperatur	amikroskopisch, vermutlich molekulardispers	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$	$\sim 27 \cdot 10^{-5}$	4,2	3,6
$SrCl_2$	1,93	Eutektikum bei 565° C	amikroskopisch, vermutlich molekulardispers	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$	$\sim 30 \cdot 10^{-5}$	5,0	4,3
$BaCl_2$	2,00	Eutektikum bei 654° C	überwiegend kolloidal	$1{,}6 \cdot 10^{-6}$	$\sim 10 \cdot 10^{-5}$	1,6	1,4

Während der Anstieg der Zerreißfestigkeit mit dem Schmelzzusatz in den früher untersuchten Fällen bei amikroskopischer Einlagerung ausnahmslos angenähert linearen Charakter besitzt, ergibt sich hier für $PbCl_2$ bemerkenswerterweise *bei kleinsten Konzentrationen* zum ersten Male ein wesentlich steilerer Verlauf (Fig. 6). Eine Schätzung der Kohäsionsgrenzen des absolut reinen NaCl-Kristalls durch Berücksichtigung der bekannten Beimengungen des Ausgangsmaterials kann durch eine derartige Wirkung besonders kleiner Zusatzmengen, die vielleicht auch für $CaCl_2$ anzunehmen wäre, ernstlich in Frage gestellt werden.

Dem von Smakula für etwa 0,02 Mol-% Schmelzzusatz gefundenen Maximum der Färbbarkeit der Kristalle mit harten Röntgenstrahlen entspricht keine allgemeine Besonderheit der Kohäsionsgrenzen. Der Einbau von $PbCl_2$ ist um 0,02 Mol-% allerdings durch eine geringe Zunahme kolloidaler Ausscheidungen gekennzeichnet, doch ist eine ähnliche Erscheinung bei CuCl, TlCl sowie $NaNO_3$ (Schönfeld) mit Sicherheit auszuschließen. Das erwähnte Färbungsmaximum dürfte demnach *nicht* mit einem Wechsel in der Art des Einbaues der Fremdatome in den Kristall in Verbindung zu bringen sein.

Herrn Prof. A. Smekal möchte ich für seine stete Hilfe meinen Dank aussprechen. Die Untersuchung wurde durch Leihgabe von Apparaten der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft unterstützt.

Halle (Saale), Institut für theoretische Physik, Juli 1932.

Einfluß von Fremdzusätzen auf die Kohäsionsgrenzen und die ultramikroskopische Solbildung synthetischer Steinsalzkristalle.

IV. Dichtebestimmungen an reinen Salzkristallen und an Steinsalz mit Schwermetallzusatz.

Von **Johannes Köhler** in Halle (Saale).

(Eingegangen am 1. August 1932.)

Die Dichten reinster Schmelzflußkristalle von NaCl, KCl und KBr bei 15° C wurden mittels einer vervollkommneten Schwebemethode auf 0,005 bis 0,01% genau bestimmt. Räumliche Dichteunterschiede sind in zusatzfreien Kristallen nicht nachweisbar, wurden dagegen in einem NaCl-AgCl-Mischkristall genauer verfolgt. Die Konzentration der in NaCl-Kristalle mit Schwermetallzusätzen tatsächlich eingebauten Fremdstoffe wurde auf Grund der Mischungsregel durch Dichtemessungen bestimmt.

§ 1. Aufgabe. Dichtebestimmungen an reinsten, aus der Schmelze gezogenen *Einkristallen* wurden anscheinend noch nicht ausgeführt. Gegenüber den Bestimmungen an natürlichem oder aus Lösung gezüchtetem Kristallmaterial sowie an erstarrten Schmelzen entfällt hier die Notwendigkeit der Anbringung nachträglicher Korrektionen, insbesondere bezüglich des Reinheitsgrades. Allerdings besteht noch keine Sicherheit darüber, ob die Hochtemperaturherstellung der Kristalle eine ausreichende Homogenität gewährleistet. Es war daher notwendig, die räumliche Verteilung der Dichte innerhalb größerer Schmelzflußkristalle systematisch durchzuprüfen.

In Verbindung mit den früheren Mitteilungen der vorliegenden Untersuchungsreihe[1]) schien es ferner wünschenswert, derartige Messungen auf Schmelzflußkristalle mit Fremdzusätzen auszudehnen. Wenn der Fremdstoff in den wachsenden Kristall nicht mit genau der gleichen Konzentration eingebaut wird, mit der er in der Schmelze vorhanden ist, so sind hier von vornherein mit zunehmender Schichttiefe Konzentrationsänderungen vorauszusehen[2]). Ferner ist hier zunächst nur die Konzentration im Schmelzgut bekannt, nicht aber die Konzentration der wirklich eingebauten Fremdsubstanz. Da sich die Dichten in erster Näherung additiv verhalten, ist versucht worden, genügend empfindliche Dichtemessungen zur Bestimmung

[1]) I. Teil: A. Edner, ZS. f. Phys. **73**, 623, 1932; II. Teil: H. Schönfeld, ebenda **75**, 442, 1932; III. Teil: W. Metag, ebenda **78**, 363, 1932 (vorstehende Arbeit).

[2]) Siehe etwa A. Edner, a. a. O.

der eingebauten Fremdstoffmengen von Steinsalzkristallen mit Schwermetallzusätzen nutzbar zu machen.

§ 2. Meßmethode. Zur Lösung der gestellten Aufgabe war eine möglichst empfindliche Meßmethode erforderlich. Es wurde die zuletzt von Wulff und Heigl[1]) vervollkommnete Schwebemethode benutzt. Als Schwebeflüssigkeit dient ein Gemisch von Acetylentetrabromid und Toluol; nach Herstellung des Schwebezustandes wird ein Teil des Schwebegemisches vermittelst durchgeleiteter Luft aus dem verschlossenen Schwebegefäß in ein Pyknometer von rund 10 cm^3 Inhalt hinübergedrückt und die Dichte durch Wägung bestimmt. Bei den vorliegenden Versuchen war die allgemeine Temperaturkonstanz weniger gut gesichert als bei Wulff und Heigl, die Temperatur konnte jedoch für den Schwebezustand stets auf 0,05° genau ermittelt werden. Zur Vermeidung einer Konzentrationsänderung des Schwebegemisches durch bevorzugte Verdampfung von Toluol während der Füllung des Pyknometers wurde die zum Hinüberdrücken benutzte Luft mit Toluol vorgesättigt. Um den „Fehler im Schließen" zu vermeiden, wurde das Pyknometer nur so weit gefüllt, daß die Flüssigkeit in den beiden mit sorgfältig geeichten Teilungen versehenen Kapillaren nicht ganz bis an die Hähne heranreichte. Durch diese Maßnahmen wurde eine weitere Verbesserung der Schwebemethode erreicht, wie auch an einer deutlichen Abnahme der Streuung der Meßwerte festzustellen war. Die Arbeitstemperaturen lagen zwischen 13 und 15° C, sämtliche Messungsergebnisse wurden nachträglich auf 15° C umgerechnet.

Die untersuchten Schmelzflußkristalle wurden nach dem Kyropoulos-Verfahren von W. Metag hergestellt[2]) und im Exsikkator aufbewahrt; ihre Größe betrug bis zu $5 \times 1{,}5 \times 1{,}5$ cm^3. Sie wurden senkrecht zur Wachstumsrichtung in Platten von etwa 4 mm Dicke zerlegt, der Schwebeversuch wurde entweder mit derartigen fehlerfreien Platten oder Spaltstücken aus diesen von mindestens 20 mm^3 ausgeführt. Bei Benutzung vorgesättigter Luft war der genaue Schwebezustand stets leicht einstellbar.

Als Ausgangsmaterial für die Kristallherstellung dienten reinste Präparate von de Haen mit Analysenscheinen; die letzteren sind bereits an anderer Stelle abgedruckt[3]). Ihre Durchrechnung ergab als von den Beimengungen herrührende Unsicherheiten Δd der Dichtewerte für NaCl: $|\Delta d| < 0{,}0001$, für KCl: $0 < \Delta d < +0{,}0001$, für KBr: $-0{,}0003 < \Delta d < +0{,}0001$. Wegen der Geringfügigkeit dieser Grenzen werden sie im folgenden nicht

[1]) P. Wulff u. A. Heigl, ZS. f. phys. Chem. (A) **153**, 187, 1931.
[2]) Vgl. die vorangehende Arbeit.
[3]) W. Schütze, ZS. f. Phys. **76**, 135, 1932, Tabelle 1.

weiter berücksichtigt und die mittleren, auf vier Dezimalen abgekürzten Dichtewerte nur mit den aus den Messungen selbst berechneten mittleren Fehlern der Einzelmessung angeführt.

§ 3. Dichteverteilung in reinsten NaCl-*Schmelzflußkristallen.* Die räumliche Dichteverteilung wurde in einem Kristall aus reinstem de Haen-NaCl der Fabrikationsnummer 186 untersucht. Der Kristall wurde in acht Schichten zerlegt, die beim Vergleich des Schwebezustandes keine Unterschiede zeigten. Messungen wurden daraufhin nur an der zweiten und achten Schicht durchgeführt. Auch nach Abspalten der Randstücke zeigten sich keine Unterschiede des Schwebezustandes; eine Meßreihe an Mittelstücken der Schichten II, IV, VI und VIII, sowie eine solche an Randstücken verschiedener Schichten ergaben neuerlich innerhalb der Fehlergrenzen denselben Dichtewert von 2,1653 (Tabelle 1). Ein Randstück, das einen beim Spalten entstandenen deutlichen Sprung aufwies, lieferte dagegen mit $2{,}1645 \pm 0{,}0002$ einen merklich niedrigeren Wert.

Tabelle 1.

*Dichteverteilung in einem Schmelzflußkristall aus de Haen-*NaCl Nr. 186.

t °C	d_t	$d_{15°}$	t °C	d_t	$d_{15°}$
zweite Schicht („Grundkristall")			achte Schicht		
13,85	2,165 50	2,1652	13,3	2,165 90	2,1655
13,9	2,165 74	2,1654	13,3	2,165 57	2,1651
12,9	2,165 67	2,1654	13,35	2,165 80	2,1654
13,0	2,165 82	2,1653	13,4	2,165 40	2,1650
13,45	2,165 69	2,1653	13,4	2,165 69	2,1653
13,1	2,166 03	2,1655	13,5	2,165 60	2,1652
13,15	2,165 97	2,1655	13,6	2,165 67	2,1653
13,2	2,165 83	2,1654	13,6	2,166 01	2,1656
	Mittelwert	$2{,}1654 \pm 0{,}0001$		Mittelwert	$2{,}1653 \pm 0{,}0002$

t °C	d_t	$d_{15°}$	t °C	d_t	$d_{15°}$
Mittelstücke			Randstücke		
13,2	2,165 61	2,1651	13,6	2,165 82	2,1655
13,2	2,165 86	2,1654	13,6	2,165 53	2,1652
13,3	2,166 03	2,1656	13,6	2,165 70	2,1653
13,4	2,165 63	2,1652	13,65	2,165 58	2,1652
13,5	2,165 56	2,1652	13,7	2,165 67	2,1653
13,4	2,165 72	2,1653	13,7	2,165 78	2,1654
13,45	2,165 81	2,1654			
	Mittelwert	$2{,}1653 \pm 0{,}0002$		Mittelwert	$2{,}1653 \pm 0{,}0001$

Die vorstehenden Versuche zeigen, daß zusatzfreie NaCl-Schmelzflußkristalle innerhalb der Fehlergrenzen überall gleiche Dichte haben. Der gleiche Sachverhalt wurde auch an einem KCl-Schmelzflußkristall festgestellt.

§ 4. Dichtebestimmungen an reinsten NaCl-, KCl- *und* KBr-*Kristallen.* Zum Vergleich der reinsten de Haen-NaCl-Präparate Nr. 186 und 196 mit nur sehr geringen Beimengungsunterschieden[1]) wurden die beiden in Tabelle 2 wiedergegebenen Meßreihen angestellt. Die Mittelwerte stimmen untereinander und mit jenen der Tabelle 1 völlig überein. Die Dichte der reinsten *Steinsalz*-Schmelzflußkristalle bei 15° C beträgt demnach

$$d_{15^0}^{NaCl} = 2{,}1653 \pm 0{,}0002,$$

der mittlere Fehler des Mittelwertes ist kleiner als $\pm 0{,}0001$.

Tabelle 2.
*Dichtebestimmungen an Schmelzflußkristallen aus de Haen-*NaCl Nr. 186 *und* Nr. 196.

NaCl Nr. 186			NaCl Nr. 196		
t °C	d_t	d_{15^0}	t °C	d_t	d_{15^0}
13,4	2,165 90	2,1655	13,65	2,165 33	2,1650
13,4	2,165 68	2,1653	13,05	2,166 08	2,1656
13,3	2,165 61	2,1652	13,5	2,165 59	2,1652
13,3	2,165 50	2,1651	13,0	2,165 78	2,1653
13,3	2,166 06	2,1656	13,3	2,165 84	2,1654
13,4	2,166 04	2,1656	13,3	2,165 30	2,1649
13,25	2,165 81	2,1653	13,25	2,165 92	2,1655
13,2	2,165 61	2,1651			
	Mittelwert	2,1653 ± 0,0002		Mittelwert	2,1653 ± 0,00025

Die Ergebnisse der Messungen an je einem KCl- und KBr-Schmelzflußkristall sind in Tabelle 3 mitgeteilt. Man erhält

$$d_{15^0}^{KCl} = 1{,}9901 \pm 0{,}00015$$

und

$$d_{15^0}^{KBr} = 2{,}7460 \pm 0{,}00015,$$

die mittleren Fehler der Mittelwerte liegen auch hier unterhalb $\pm 0{,}0001$.

Tabelle 3.
Dichtebestimmungen an reinsten KCl- *und* KBr-*Schmelzflußkristallen.*

KCl			KBr		
t °C	d_t	d_{15^0}	t °C	d_t	d_{15^0}
14,6	1,989 97	1,9899	14,6	2,746 05	2,7459
14,6	1,990 29	1,9902	14,6	2,746 15	2,7460
14,65	1,990 07	1,9900	14,5	2,746 36	2,7462
14,75	1,990 15	1,9901	14,35	2,746 19	2,7460
14,75	1,990 24	1,9902	14,3	2,745 99	2,7458
14,8	1,990 07	1,9900	14,3	2,746 33	2,7461
14,8	1,989 94	1,9899	14,25	2,746 17	2,7459
14,8	1,990 33	1,9903	14,3	2,746 00	2,7458
	Mittelwert	1,9901 ± 0,00015		Mittelwert	2,7460 ± 0,00015

[1]) Vgl. H. Schönfeld, a. a. O., S. 445.

Tabelle 4. Dichteangaben für NaCl, KCl *und* KBr, *auf* 15° C *umgerechnet.*

Autor	$d_{15°}$	Material	Methode
		NaCl	
Röntgen – Schneider 1888	2,1651 ± 0,0002	natürliche Kristalle	Pyknometer
De Foe – A. H. Compton 1925	2,1645 ± 0,0004	„ „	„
Geiss 1924	2,1663 ± 0,0005	„ „	Auftrieb
Tu 1932	2,1650 ± 0,0002	„ „	„
Retgers 1889	2,1675 ± 0,0007	Lösungskristalle	Schweben
Spangenberg 1922	2,1699 ± 0,0004	„	„
Henglein 1925	2,1641 ± 0,0011	geschmolzen, pulverisiert	Volumenometer
	2,1634(± 0,001)	„ „	Pyknometer
Hieber – Ries 1929	2,1641 ± 0,0003	„ „	„
Köhler 1932	2,1653 ± 0,0002	Schmelzfluß-Einkristalle	Schweben
		KCl	
Retgers 1889	1,9897 ± 0,0005	Lösungskristalle	Schweben
Spangenberg 1922	1,9906	nat. u. Lösungskristalle	„
Henglein 1925	1,9897 ± 0,0009	geschmolzen, pulverisiert	Volumenometer
	1,9882(± 0,001)	„ „	Pyknometer
Ruer – Kuschmann 1927	1,9901	„ „	„
	1,9891	„ „	Schweben
Wulff – Heigl 1931	1,9910 ± 0,0003	Kristalle aus erstarrter Schmelze	„
Tu 1932	1,9899 ± 0,0002	synthetische Kristalle	Auftrieb
Köhler 1932	1,9901 ± 0,00015	Schmelzfluß-Einkristall	Schweben
		KBr	
Henglein 1925	2,7513 ± 0,0015	pulv. Lösungskristalle	Volumenometer
	2,7446(± 0,0014)	„ „	Pyknometer
Köhler 1932	2,7460 ± 0,00015	Schmelzfluß-Einkristall	Schweben

Eine Gegenüberstellung mit den auf 15° C umgerechneten, genauesten Literaturwerten bringt Tabelle 4. Mit den nach Abschluß vorliegender Messungen erschienenen Werten von Y. Tu, die eine ähnlich hohe Genauigkeit wie die hier erreichte aufweisen[1]), sowie mit der alten NaCl-Dichte von Röntgen und Schneider[2]) besteht gute Übereinstimmung. Durch Zusammenfassung dieser Daten ergibt sich als dermalen vermutlich genaueste Dichte bei 15° C für NaCl etwa der Röntgensche Mittelwert, für KCl: 1,9900 ± 0,0002.

§ 5. Dichteverteilung in einem aus der Schmelze gezogenen NaCl-AgCl-*Mischeinkristall.* Zur Untersuchung gelangte ein Kristall mit 3,44 Mol-% AgCl-Schmelzzusatz, der in zehn ungefähr gleichstarke horizontale Schichten zerlegt wurde. Die Ergebnisse der Dichtemessungen finden sich in Tabelle 5a, die daraus nach der Mischungsformel berechneten Gehalte an AgCl in

[1]) Y. Tu, Phys. Rev. **40**, 662, 1932. Anstatt der bei Tu angegebenen Fehlergrenzen sind hier die aus seinen Einzelwerten berechneten mittleren Fehler der Einzelmessung angeführt.

[2]) W. C. Röntgen u. J. Schneider, Wied. Ann. **34**, 534, 1888.

Tabelle 5a. Dichtemessungen an einem NaCl-AgCl-*Mischeinkristall mit* 3,44 Mol-% AgCl-*Schmelzzusatz.*

Schicht Nr.	Ganze Schicht	Mittelstücke
I	2,1954 ± 0,000 2	2,1956 ± 0,000 15
II	2,1954 ± 0,000 2	2,1958 ± 0,000 15
III	2,1959 ± 0,000 1	2,1962 ± 0,000 2
IV	2,1968 ± 0,000 15	2,1975 ± 0,000 15
V	2,1977 ± 0,000 1	2,1988 ± 0,000 15
VI	2,1996 ± 0,000 15	2,1988 ± 0,000 15 (Teilstück)
VII	2,1997 ± 0,000 1	2,2006 ± 0,000 15
VIII	2,1997 ± 0,000 1	2,2002 ± 0,000 1
IX	2,1993 ± 0,000 2	2,2004 ± 0,000 15
X	2,1993 ± 0,000 2	2,2005 ± 0,000 15

Schicht Nr.	Teile der Mittelstücke		Randstücke	
	Höchstwerte	Kleinstwerte	Höchstwerte	Kleinstwerte
II	—	—	—	2,1947 ± 0,000 15
IV	2,1984 ± 0,000 1	2,1963 ± 0,000 1	2,1967 ± 0,000 1	2,1958 ± 0,000 15
V	2,1998 ± 0,000 15	2,1976 ± 0,000 15	2,1992 ± 0,000 1	2,1957 ± 0,000 1
VIII	2,2007 ± 0,000 15	2,1994 ± 0,000 15	2,1994 ± 0,000 15	2,1980 ± 0,000 15
IX + X	2,2009 ± 0,000 15	2,2002 ± 0,000 15	2,2002 ± 0,000 15	2,1986 ± 0,000 15

Tabelle 5b. Räumliche Verteilung der eingebauten Mengen AgCl in Mol-% *in einem* NaCl-AgCl-*Mischeinkristall mit* 3,44 Mol-% AgCl-*Schmelzzusatz.*

Schicht Nr.	Ganze Schicht	Mittelstücke	Teile der Mittelstücke	Randstücke
I	0,94	0,94	—	—
II	0,94	0,95	—	Min.: 0,92
III	0,95	0,96	—	—
IV	0,98	1,00	1,03 — 0,97	0,98 — 0,95
V	1,01	1,04	1,07 — 1,01	1,06 — 0,95
VI	1,07	(1,04)	1,10 — 1,02	
VII	1,07	1,10	—	—
VIII	1,07	1,09	1,10 — 1,06	1,06 — 1,02
IX	1,06	1,09	1,11 — 1,09	1,09 — 1,04
X	1,06	1,10		

Molprozenten in Tabelle 5b. Wie nach dem Zustandsdiagramm des Systems AgCl + NaCl zu erwarten war, werden nur etwa 30% der Konzentration des Schmelzzusatzes eingebaut. Wegen der Anreicherung des AgCl in der Schmelze nimmt die Einbaumenge mit der Schichtnummer langsam zu. Der untersuchte Kristall zeigte von der sechsten Schicht abwärts eine beträchtliche Querschnittsverminderung, wodurch kein weiterer deutlicher Anstieg der AgCl-Konzentration zustande kam. Die Dichte, bzw. Einbaumenge der Randstücke bleibt hinter jener der Mittelstücke merklich zurück, doch zeigen auch diese in ihren Teilen größere Dichte- bzw. Konzentrationsschwankungen.

Der Einbau des mischkristallbildenden Zusatzes findet bei der verhältnismäßig raschen Kristallisation aus der Schmelze hier demnach nicht in völlig homogener Weise statt. Die geringere Konzentration in den Oberflächenschichten des Kristalls ist wahrscheinlich auf größere Verdampfungsverluste an der leichter flüchtigen Zusatzkomponente während des Kristallisationsprozesses zurückzuführen. Der letztere Umstand ist von Wichtigkeit für die Anwendbarkeit des üblichen Hilfsmittels, einen Konzentrationsausgleich im Kristall durch nachträgliche Wärmebehandlung herbeizuführen.

§ 6. Dichtebestimmungen an Steinsalzkristallen mit Zusätzen von CuCl *und* $PbCl_2$. A. Der Schmelze des untersuchten Kristalls mit eingebautem CuCl waren 1,75 Mol-% CuCl zugesetzt. Zur Untersuchung gelangten einige völlig klare Spaltstücke, zwei vom unteren Kristallende herrührende völlig entmischte Stücke, schließlich ein Kristallstück, welches durch die sehr scharfe, längs einer Rhombendodekaederebene verlaufende Entmischungsgrenze in zwei nahe gleiche Teile zerfiel. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 mitgeteilt. Nach Abspalten des klaren Teiles von dem nur etwa

Tabelle 6. Dichtebestimmung und CuCl*-Konzentration von Spaltstücken eines* NaCl*-Schmelzflußkristalls mit* 1,75 Mol-% CuCl*-Schmelzzusatz.*

	d_{15^0}	Einbaumenge in Mol-%
Klare Stücke	2,1667 ± 0,000 1	0,08
Stück mit Entmischungsgrenze . . .	2,1728 ± 0,000 1	(0,43)
Völlig entmischte Stücke	2,1777 ± 0,000 1	0,71
	2,1781 ± 0,000 25	0,73

zur Hälfte entmischten Stück zeigte dieser den gleichen Schwebezustand wie die zur Gänze klaren Stücke, so daß auch er nur 0,08 Mol-% CuCl enthalten konnte; für die entmischte Hälfte folgt daraufhin aus der Dichtebestimmung praktisch die gleiche CuCl-Konzentration wie für die völlig entmischten Kristallstücke. Die CuCl-Konzentration zeigt somit längs der Entmischungsgrenze einen sprungartigen Anstieg. Eine Aufklärung dieses Tatbestandes ist auf Grund der bisherigen, einander übrigens widersprechenden Angaben über das Zustandsdiagramm des Systems CuCl + NaCl[1]) nicht möglich. Es scheint, daß auf der NaCl-reichen Seite Mischkristalle aus der Schmelze nur bis 0,08 Mol-% CuCl bestehen können.

B. Der verfügbare Schmelzflußkristall mit eingebautem $PbCl_2$ war aus einer Schmelze mit 0,05 Mol-% $PbCl_2$-Zusatz hergestellt und wies besonders in den unteren Teilen einen bläulichen Schimmer auf, der nach

[1]) C. Sandonnini, Lincei Rend. (5) **20** [1], 172, 233, 1911; E. Korreng, Dissertation Berlin 1913.

Metag[1]) auf zahllose Ultramikronen zurückzuführen ist. Der Kristall wurde in acht horizontale Schichten zerlegt, die bezüglich des Schwebezustandes nur geringe Unterschiede zeigten, so daß allein die zweite und die achte Schicht genaueren Messungen unterzogen wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 angeführt. Die Dichteunterschiede sind sehr gering und für die beiden Schichten gerade noch feststellbar. Die Mischbarkeitsgrenze für den Einbau von $PbCl_2$ in NaCl liegt jedenfalls unterhalb 0,01 Molprozent.

Tabelle 7.

Dichtebestimmungen und $PbCl_2$*-Konzentration von Spaltstücken eines* NaCl*-Schmelzflußkristalls mit* 0,05 Mol-% $PbCl_2$*-Schmelzzusatz.*

Schicht Nr.	Ganze Schicht		Mittelstücke	
	d_{15^0}	Mol-% $PbCl_2$	d_{15^0}	Mol-% $PbCl_2$
II	2,1658 ± 0,0002	0,008	2,1659 ± 0,000 15	0,009
VIII	2,1661 ± 0,0002	0,012	2,1661 ± 0,000 2	0,012

§ 7. Zusammenfassung. 1. Mittels einer vervollkommneten Schwebemethode wurden die Dichten reinster Schmelzflußkristalle mit einer Genauigkeit von 0,005 bis 0,01 % bestimmt. Auf 15° C bezogen, ergab sich

$$NaCl: \; d = 2{,}1653 \pm 0{,}0002$$
$$KCl: \; d = 1{,}9901 \pm 0{,}00015$$
$$KBr: \; d = 2{,}7460 \pm 0{,}00015.$$

2. Im zusatzfreien Schmelzflußkristall (NaCl, KCl) konnten innerhalb der genannten Meßgenauigkeit keine Dichteschwankungen nachgewiesen werden. Ein NaCl-AgCl-Mischkristall dagegen zeigte deutliche Verschiedenheiten sowohl senkrecht wie parallel zur Ziehrichtung während des Wachstums aus dem Schmelzflusse.

3. Auf Grund der Mischungsregel ergab sich durch Dichtebestimmungen, daß reinste NaCl-Schmelzflußkristalle in Zimmertemperatur maximal 0,08 Mol-% CuCl, bzw. weniger als 0,01 Mol-% $PbCl_2$ mischkristallartig einzubauen vermögen.

Herrn Prof. A. Smekal bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und ihre dauernde Förderung zu großem Dank verpflichtet. Die Herstellung der Schmelzflußkristalle erfolgte mit einer Versuchseinrichtung, die das Institut der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft verdankt.

Halle (Saale), Institut für theoretische Physik, Juli 1932.

[1]) W. Metag, a. a. O., § 6.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung.)

Über die plastische Dehnung von α-Eisenkristallen.

Von **W. Fahrenhorst** und **E. Schmid** in Berlin-Dahlem.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Juli 1932.)

Erörterung des Verformungsmechanismus auf Grund von Dehnungsversuchen bei Raumtemperatur. Die Annahme streng kristallographischer Translation mit $T = \{123\}$; $t = [111]$ ist die wahrscheinlichste. Dehnungsversuche bei $-185°$ C.

Untersuchungen über die plastische Verformung von Eisenkristallen sind nicht nur aus dem Grunde von Interesse, weil sie unser wichtigstes Nutzmetall betreffen, es handelt sich hier auch um grundlegende kristallographische Fragen. Der Mechanismus der Verformung soll hier nämlich nach den Untersuchungen von G. I. Taylor und C. F. Elam[1]) wesentlich verschieden sein von dem in allen übrigen Fällen beobachteten. Zwar soll auch beim kubisch-raumzentrierten α-Eisen die Richtung der Abgleitung kristallographisch gegeben sein (Raumdiagonale [111]), die Ebene der Abgleitung sei hingegen nicht, wie im Falle der normalen Translation, kristallographisch festgelegt. Die Versuche schienen vielmehr zu zeigen, daß die Auswahl der Gleitebene ausschließlich durch die Bedingung maximaler Schubspannung getroffen wird. Entsprechend der kristallographischen Auszeichnung der Translationsrichtung allein wird als Mechanismus der Verformung eine „Stäbchengleitung" vorgeschlagen[2]).

Dieser Mechanismus findet auch in dynamischer Hinsicht keine Stütze an den bisherigen Erfahrungen über die Translation von Metallkristallen. Er setzt nämlich dieselbe Gleitfähigkeit aller zur Zone der Raumdiagonalen gehörigen Flächen voraus. Demgegenüber werden in der Regel (für die wirksamen Translationsflächen) sehr ausgeprägte Maxima der Schubfestigkeit beobachtet.

Auf Grund von Wechseltorsionsversuchen an α-Eisenkristallen stellt H. Gough[3]) fest, daß nicht die die wirksame Translationsrichtung [111]

---

[1]) G. I. Taylor u. C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. London (A) **112**, 337, 1926.

[2]) Auch am gleichfalls kubisch-raumzentrierten β-Messing soll in einem gewissen Orientierungsbereich dieser Mechanismus wirksam sein. Die übrigen Orientierungen geben Translation mit $T = \{110\}$, $t = [111]$; G. I. Taylor, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 1, 1928.

[3]) H. Gough, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 498, 1928.

enthaltende, geometrisch günstigst liegende, *banale* Fläche als Gleitfläche wirkt, sondern daß im allgemeinen *zwei* niedrig indizierte Kristallflächen als Translationsebenen wirken. Je nach der Orientierung der wirkenden Kraft soll es sich um die Paare (1 1 0) (1 2 3) und (1 1 2) (1 2 3) handeln. Als Translationsrichtung ist die als Schnittkante beider Ebenen gegebene Raumdiagonale wirksam.

Bei dieser Sachlage schien es uns wünschenswert, die Frage der Verformung von α-Eisenkristallen nochmals zu untersuchen.

Als Versuchsmaterial benutzten wir Armco-Eisen mit etwa 0,15% Verunreinigungen (0,03% C, 0,025% Mn, Spuren Si, 0,025% S, 0,01% P, 0,06% Cu). Zur Herstellung der Einkristalle wurden die kaltgezogenen Drähte (1,2 und 2,6 mm Durchmesser) zunächst $^1/_2$ Stunde bei $\sim 950^0$ C im Vakuum vorgeglüht (Ausbildung gleichmäßigen, feinen Gefüges); hieran schloß sich die kritische Reckung um 2,75% bleibende Dehnung und hieran die Rekristallisationsglühung. Auch diese Glühung erfolgte im Vakuum, die Temperatur wurde innerhalb von 6 Tagen von 500^0 C bis knapp unter 900^0 C gesteigert[1]). Die an der Oberfläche der (6 bis 15 cm langen) Kristallstäbe sitzenden kleinen Einsprenglinge wurden durch kurzes Abbeizen in konzentrierter Salpetersäure entfernt. Die Orientierungsbestimmung erfolgte durch Drehkristallaufnahmen (Mo-Strahlung).

I. Translationsmechanismus. Zur Untersuchung der Verformungsmechanismen wurden die Kristalle Zugversuchen unterworfen. Bei Raumtemperatur traten dabei sichtbare Streifungen nicht auf, so daß indirekte Verfahren zur Ermittlung der sich abspielenden Vorgänge herangezogen werden mußten.

Zunächst wurde (röntgenographisch) die mit der Dehnung einhergehende Gitterdrehung für den gesamten Orientierungsbereich ermittelt und mit den aus verschiedenen Annahmen über die Translationsfläche folgenden Umorientierungen verglichen (Fig. 1). Als Translationsrichtung ist gemäß den übereinstimmenden früheren und auch den vorliegenden Befunden in allen Fällen die Raumdiagonale angenommen. Man erkennt, daß nur im Falle $T = \{1\,1\,0\}$ im ganzen Orientierungsdreieck eine einheitliche Gitterdrehung erfolgt. Für die drei übrigen Annahmen (Gleitebene banal ist mit dem Modell von Taylor und Elam identisch) zerfällt das Orientierungsgebiet in zwei Teile. In dem der Würfelkante benachbarten Bereich wirkt die den einen Eckpunkt des Orientierungsdreiecks bildende Raumdiagonale als Translationsrichtung. Die Gitterdrehung bei der Dehnung

[1]) K. Honda u. S. Kaya, Scienc. Rep. Tohoku Imp. Univ. **15**, 721, 1926.

besteht demgemäß hier in einem Umfallen auf diese Raumdiagonale hin. Die Lage der Trennungslinie der beiden Gebiete ist je nach der Annahme über die wirkende Gleitfläche verschieden.

Die experimentellen Ergebnisse über die Umorientierung zeigen, daß in der Tat zwei Orientierungsgebiete vorliegen, in denen sich die Kristalle verschieden verhalten. Hieraus geht aufs deutlichste hervor, daß jedenfalls nicht im ganzen Orientierungsbereich die $\{110\}$-Fläche als Translationsfläche wirksam ist. Ob sie in dem der Flächen- und Raumdiagonale an-

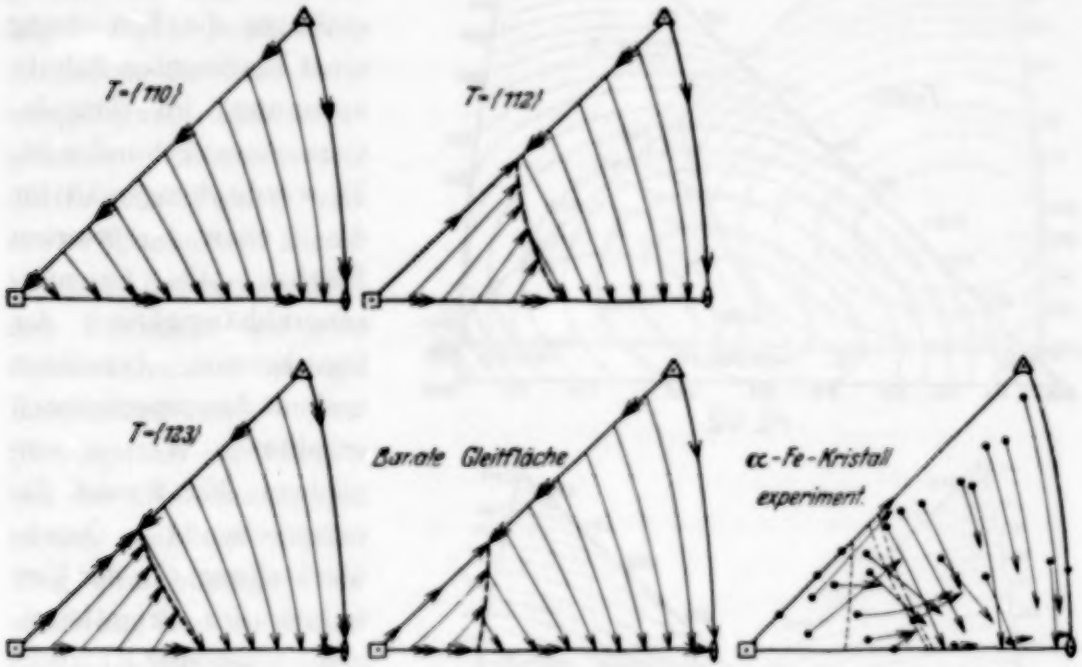


Fig. 1. Gitterdrehung bei der Dehnung kubischer Kristalle für $t = [111]$.

liegenden Gebiet tätig ist, in dem die beobachtete Gitterdrehung mit der erwarteten übereinstimmt, kann auf Grund dieser Versuche nicht entschieden werden. Auch eine Entscheidung zugunsten einer der drei anderen in Betracht kommenden Flächen kann noch nicht getroffen werden, da einerseits die Gitterdrehung für diese Fälle jeweils gleich ist, andererseits experimentell die Lage der Grenze beider Gebiete nicht mit hinreichender Schärfe ermittelt werden kann. Wie man aus der Darstellung der beobachteten Gitterdrehungen ersieht, besteht zwischen den beiden Gebieten eine breite Übergangszone, in der die Gitterdrehungen nicht streng einem der beiden Idealfälle folgen, sondern eine Resultierende aus beiden, einander hier eben fast gleichberechtigten Gleitmöglichkeiten darstellen. Gegenüber der Annahme $T = \{110\}$ hat jede der drei anderen den Vorzug, zur Erklärung

der Gitterdrehungen im ganzen Orientierungsbereich dienen zu können. Auf die Verhältnisse an den Grenzen des Orientierungsdreiecks werden wir weiter unten noch kurz hinweisen.

Dem zweiten Versuch zur indirekten Ermittlung der Translationsfläche liegt das bei allen quantitativen Untersuchungen an Einkristallen bisher stets bestätigt gefundene Schubspannungsgesetz zugrunde, das besagt, daß die Streckgrenze des Kristalls an die Erreichung einer bestimmten Schubspannung im Translationssystem gebunden ist. Es wurde demgemäß für die oben erörterten Flächen die Orientierungsabhängigkeit der Streckgrenze berechnet und mit den experimentell erhaltenen Werten verglichen. Fig. 2 zeigt die entsprechende Gegenüberstellung. In der Verteilung der Orientierungen minimaler Streckgrenze (maximales Produkt $\sin\chi \cos\lambda$) treten bei den verschiedenen Annahmen sehr erhebliche Unterschiede zutage. Im Falle der banalen Gleitfläche kommt allen auf den beiden Kreisbögen im Abstand von 45° von der als Translationsrichtung wirkenden Raumdiagonalen liegenden Orientierungen das Minimum der Streckgrenze zu. Bei Annäherung an die Raumdiagonale steigt nach allen Annahmen die Streckgrenze erheblich an. Die Orientierungsverfestigung (Streckgrenze des festesten dividiert durch die des wenigst

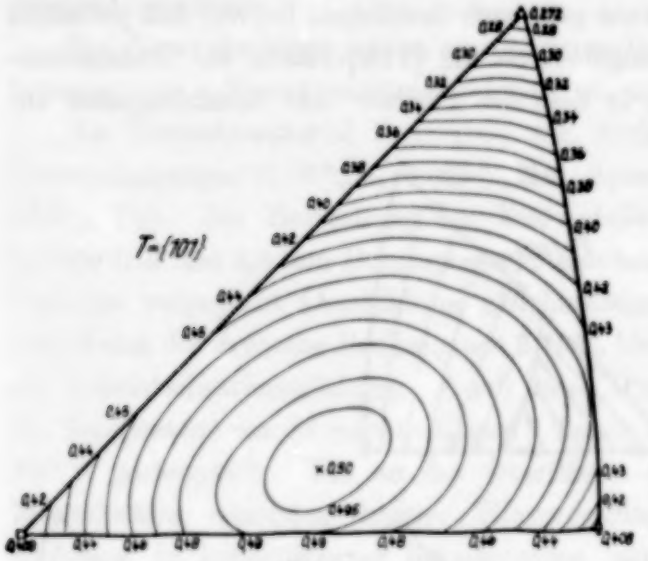


Fig. 2a.

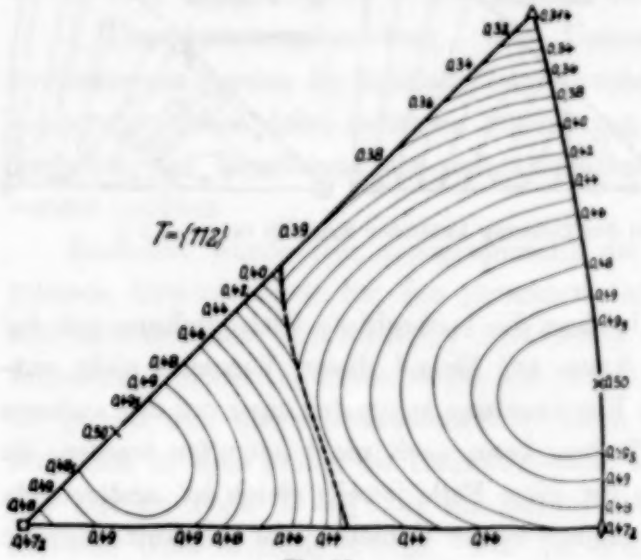


Fig. 2b.

festen Kristalls) beträgt für $T = \{110\}$ 84%, für $T = \{112\}$ und banal 59% und schließlich für $T = \{123\}$ 62%. Für Orientierungen im mittleren Teil des Grunddreiecks bestehen, wie aus der Schichtliniendarstellung hervorgeht, nur sehr geringe Streckgrenzenunterschiede nach allen verschiedenen Annahmen.

Die experimentelle Bestimmung der Streckgrenze der Kristalle erfolgte durch punktweise Aufnahme der Last-Dehnungskurve. Den angegebenen Einzelwerten dürfte ein Fehler von etwa 5% anhaften. Dieser Umstand bedingt es, daß, mit Rücksicht auf die obenerwähnte geringe Empfindlichkeit der Streckgrenze im Hauptteil des Orientierungsgebietes, auch auf diesem Weg eine bündige Entscheidung über die Natur der Gleitfläche nicht herbeigeführt werden konnte. Jedenfalls hebt sich keine der Annahmen über die anderen deutlich heraus. Immerhin sei betont, daß sowohl für $T = \{112\}$, wie für $T =$ banal für Orientierungen auf der Verbindungslinie von Würfelkante und Raumdiagonalen Minima der Streckgrenze auftreten sollten. Dieser Forderung wird vom Experiment offensichtlich widersprochen; die im fraglichen Gebiet beobachteten Streckgrenzen übersteigen das Minimum um etwa 25%. Auf Grund der Annahme von $T = \{123\}$ erscheint

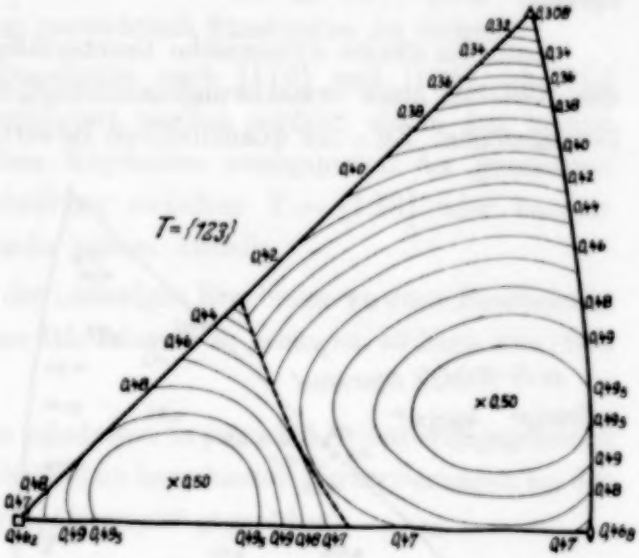


Fig. 2c.

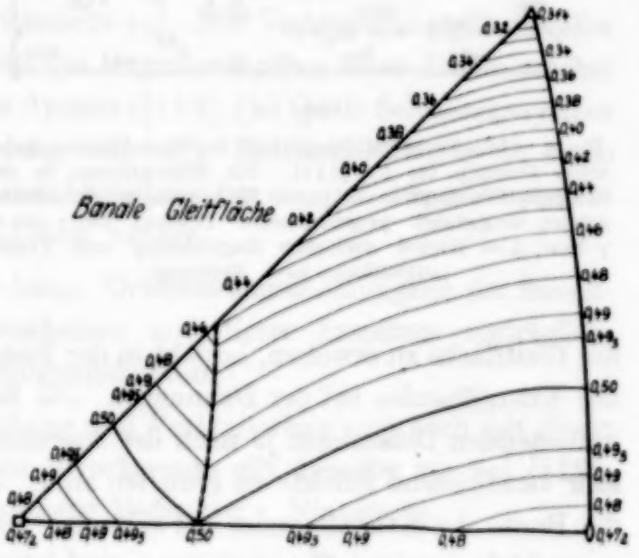


Fig. 2d.

diese Überhöhung verständlich, da für diese Translationsfläche, und nur für diese, bei den betreffenden Ausgangsorientierungen doppelte Translation wirksam ist (vgl. Fig. 1c). Eine Translation nach $T = \{110\}$ steht für diese Orientierungen mit den beobachteten Gitterdrehungen im Widerspruch.

Auch die zweite dynamische Gesetzmäßigkeit der Kristalltranslation, das Bestehen einer orientierungsunabhängigen Verfestigungskurve, wurde herangezogen. Zu einer quantitativen Bewertung der einzelnen Annahmen wurden die Streuungen der Schubfestigkeiten bei 50%iger Abgleitung (etwa der Hälfte der gesamten) miteinander verglichen. Die aus 10 bis 15 Kurven erhaltenen mittleren Fehler des jeweiligen Mittelwertes betragen für $T = \{110\}$ 2,9%, für $T = \{112\}$ 2,2%, für $T = \{123\}$ 1,7% und für $T =$ banal 1,9%. Hier scheint eine Bevorzugung der $\{123\}$-Fläche deutlich vorhanden.

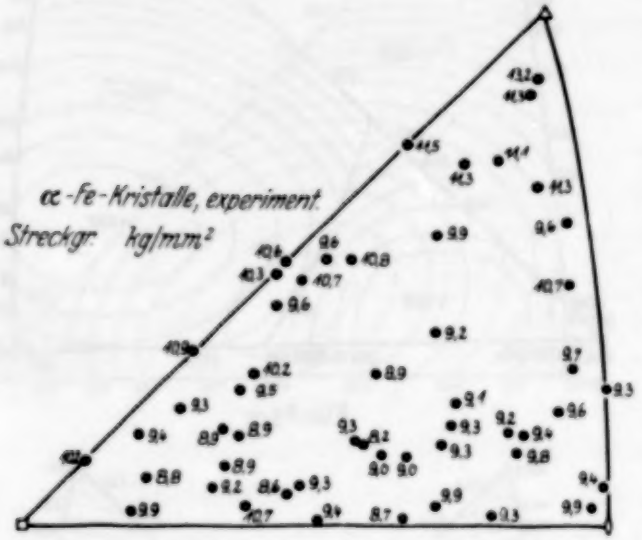


Fig. 2c.

Fig. 2. Orientierungsabhängigkeit der Streckgrenze kubischer Kristalle für $t = [111]$. Die Schichtlinien in den theoretischen Diagrammen gelten für konstantes, der Streckgrenze umgekehrt proportionales Produkt $\sin\chi \cos\lambda$. χ bzw. λ = Winkel zwischen Zugrichtung und Translationsfläche bzw. Richtung.

Eine weitere Möglichkeit, eine streng kristallographische Bedingtheit der Gleitfläche zu erweisen, besteht in der Feststellung von Verbreiterungen des Kristallbandes bei der Dehnung[1]). Die Berechnung zeigt, daß bei den auftretenden Dehnungen je nach der zugrunde gelegten Annahme über T sehr verschiedene Effekte zu erwarten sind. Für banale Gleitfläche bleibt die Breite des Kristallbandes bei einfacher Gleitung naturgemäß konstant und gleich dem Durchmesser des Ausgangskristalls; auch für $T = \{123\}$ ist die zu erwartende Verbreiterung nur klein; sie erreicht höchstens etwa 2%. Translation nach $\{110\}$ oder $\{112\}$ bedingt dagegen erheblich stärkere Zunahme der Bandbreite, die im Höchstfall bis etwa 9% reicht.

---

[1]) H. Mark, M. Polanyi u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **8**, 56, 1922.; v. Göler u. G. Sachs, ebenda **41**, 103, 1927.

Experimentell wurde in keinem Fall und bei keinem Dehnungsgrad eine Verbreiterung beobachtet. Zumeist trat schon vom Beginn der Dehnung an eine kleine Verschmälerung auf, die in einem Fall bis zu 5% reichte. Eine Erklärung dieses Tatbestandes ist auch hier in Übereinstimmung mit Versuchen an Aluminiumkristallen[1]) durch geringe Beteiligung weiterer Translationssysteme außer den geometrisch günstigsten zu suchen.

Da bei Auftreten von Translation nach $\{110\}$ und $\{112\}$ sehr viel größere Verbreiterungen kompensiert werden müßten als in den beiden anderen Fällen, sprechen diese Ergebnisse zuungunsten der genannten Flächen. Für eine Unterscheidung zwischen $T = \{123\}$ oder banaler Gleitfläche bieten diese Versuche keinen Anhalt.

Versucht man auf Grund der bisherigen Ergebnisse zu einer Beurteilung der vier in Erwägung gezogenen Gleitebenen zu gelangen, so kann dies etwa so geschehen:

1. $T = \{110\}$. Tritt zum mindesten in gewissen Orientierungsgebieten nicht auf (Gitterdrehung). Erheblichen berechneten Verbreiterungen bei der Dehnung stehen kleine Verschmälerungen gegenüber.

2. $T = \{112\}$. Mit beobachteten Gitterdrehungen vereinbar. Das auf der Verbindungslinie Würfelkante—Raumdiagonale zu erwartende Minimum der Streckgrenze tritt nicht auf. Für Verbreiterung gilt dasselbe wie für $T = \{110\}$. Ein wichtiges Argument gegen diese Fläche scheint uns darin zu liegen, daß dieses System $(\{112\}, [111])$ als Schiebungssystem bei mechanischer Zwillingsbildung auftritt[2]). Bei Translation in der einen Richtung müßte so stets vor der Abgleitung bis um eine Identitätsperiode die Zwillingsstellung durchschritten werden.

3. $T = \{123\}$. Gitterdrehung, Orientierungsabhängigkeit der Streckgrenze und Verbreiterung erscheinen mit dieser Annahme verträglich. Geringste Streuung der Verfestigungskurven.

4. $T =$ banal. Gitterdrehung und Verbreiterung sind auch mit dieser Annahme verträglich. Für die Streckgrenze gilt dasselbe wie bei $\{112\}$. Kristallographische und dynamische Bedenken s. Einleitung.

Allein gegen $T = \{123\}$ sind keine ernstlichen Bedenken aufgetreten.

Es zeigte sich nun, daß man mit dieser Annahme auch zu einer befriedigenden Erklärung der Versuche von Taylor und Elam gelangt. Fig. 3 zeigt für zwei Beispiele die von diesen Autoren durchgeführte Analyse des Ver-

[1]) R. Karnop u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **41**, 116, 1927.
[2]) O. Mügge, Neues Jahrb. f. Min. **2**, 63, 1899; vgl. auch Punkt 2.

formungsvorganges, wobei auch die Pole der in Frage kommenden {123}-Ebenen von uns eingezeichnet wurden. Im Falle des Zugversuchs (Fig. 3a) fällt die wirksame Gleitfläche (P) mit der (211)-Ebene zusammen. Zufolge der speziellen Ausgangsorientierung des Kristalls (die Längsachse liegt in einer Dodekaederfläche) kann diese (112)-Translation auch als die Resultierende der gleichzeitigen Abgleitung nach den zwei symmetrisch liegenden {123}-Flächen mit gemeinsamer Translationsrichtung aufgefaßt werden. Beim dargestellten Druckversuch (Fig. 3b) fällt der Pol der Gleitfläche nahezu mit der [312]-Richtung zusammen. Eine Zusammenstellung aller Versuche findet sich in Tabelle 1. Außer den Abweichungen der beobachteten Gleitfläche von der banalen und einer {123}-Fläche sind hier auch noch die Abweichungen der beobachteten Translationsrichtung von der Raumdiagonalen miteingetragen. Sofern sich je zwei Angaben finden, beziehen sie sich auf die Bestimmung des „unstreched cone" vor und nach der Dehnung. Die Werte der Tabelle zeigen jedenfalls, daß auch diese Versuche mit der Annahme von (123)-Gleitung verträglich sind, und zwar keineswegs schlechter als mit der banaler Gleitung. *Es scheint uns somit nicht notwendig, den an so vielem Kristallmaterial sichergestellten Translationsmechanismus beim α-Eisen zu*

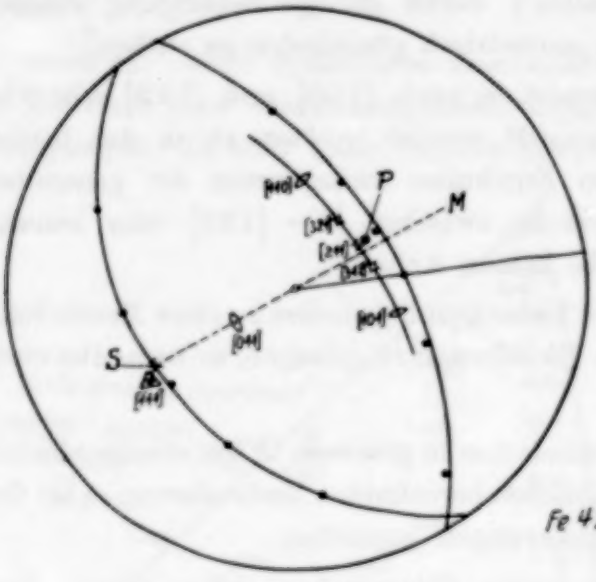


Fig. 3a.

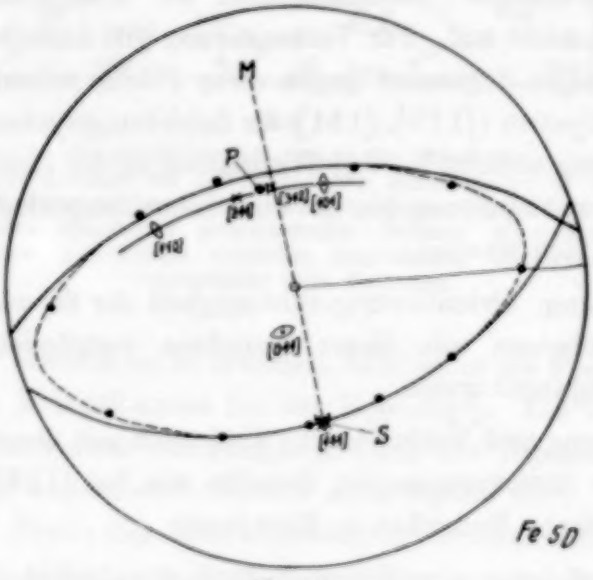


Fig. 3b.

Fig. 3. Zur Stäbchengleitung nach Taylor und Elam.

verlassen[1]). Eine wichtige nun zu klärende Frage wäre die, warum nicht die (110)-Fläche, die ja die dichtest belegte Netzebene darstellt, als vorherrschende Translationsfläche auftritt. Ob bei gewissen Orientierungen nicht auch eine (110)-Translation im Sinne von Gough mitbeteiligt ist, kann aus unseren Versuchen nicht entschieden werden.

Bei 350° C durchgeführte Dehnungsversuche ergaben hinsichtlich der Gitterdrehung weitgehende Ähnlichkeit mit den Versuchen bei Raumtemperatur. Auch bei der hohen Temperatur treten die beiden Gebiete verschiedener Gitterdrehung auf. Translationsstreifung tritt auch hier nicht in vermeßbarer Güte zutage.

Schließlich seien noch einige dynamische Angaben angeführt. Für die Schubfestigkeit einer {123}-Fläche in Richtung der Raumdiagonalen würden aus den beobachteten Streckgrenzen bei 18° C im Mittel 4,5 kg/mm², bei 350° C im Mittel 3,5 kg/mm² folgen. Über die bei Raumtemperatur erreichte Höchstlast und Enddehnung gibt Fig. 4 Auskunft. Das Zerreißen der Kristalle erfolgt durch Ausbildung einer Fließschneide.

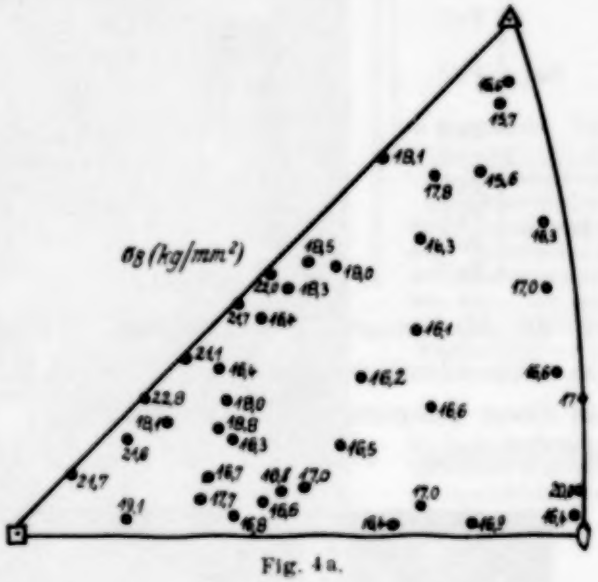


Fig. 4a.

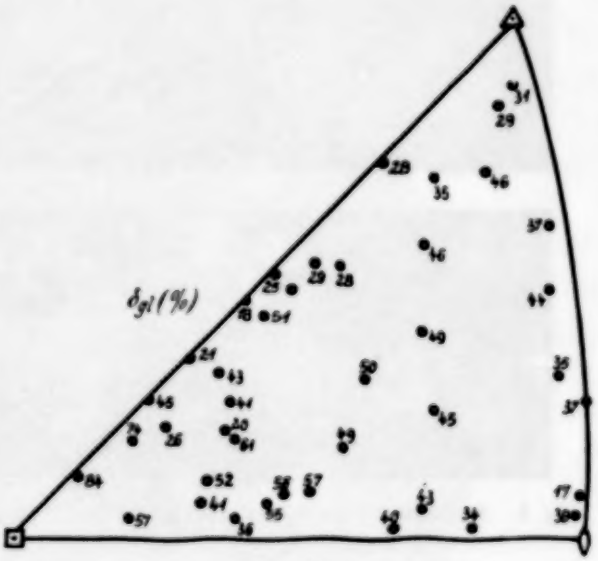


Fig. 4b.

Fig. 4. Orientierungsabhängigkeit der Höchstlast und Dehnung von α-Eisenkristallen.

[1]) Auch für einige der von Taylor untersuchten β-Messingkristalle scheint uns die Annahme einer (123)-Translation möglich.

Tabelle 1.
Dehnungs- und Stauchversuche an Eisenkristallen von Taylor und Elam.

		Winkel zwischen t und [111]	Winkel zwischen Gleitfläche und {123}	Winkel zwischen Gleitfläche und banaler Fläche
Zug	Fe 1	2° 30′	3°	4° 30′
		4° 30′	4°	5° 30′
	Fe 3	1° 30′	6°	2°
		6°	12°	3°
	Fe 4	4°	0° doppelte	5°
		2°	0° Translation	5°
Druck	Fe 3	1°	2°	2°
	Fe 5	1°	4°	3°
	Fe 6	0°	3°	4° 30′
	Fe 7	1°	4°	4°

II. Mechanische Zwillingsbildung. Zerreißversuche bei — 185° C zeigen ein außerordentlich starkes Zurücktreten der Translation. Dagegen tritt bei dieser Temperatur die mechanische Zwillingsbildung überaus deutlich in Erscheinung. Fig. 5 zeigt zwei Kristalle, an denen durch Ätzen mehrere

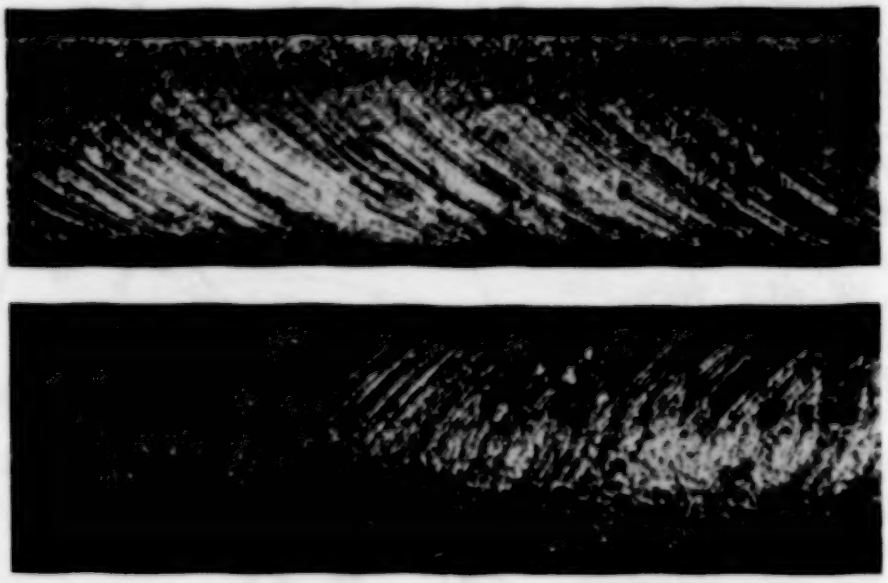


Fig. 5. Mechanische Zwillingsbildung von α-Eisenkristallen bei — 185° C. Vergr. = 10.

einander durchkreuzende Scharen von Zwillingslamellen besonders deutlich sichtbar wurden. Das Auftreten der Lamellen ist stets mit lautem Krachen verbunden. Die Identität der Zwillingsebene mit {112} geht aus Tabelle 2 hervor[1]).

[1]) O. Mügge, l. c.; H. Sossinka, B. Schmidt u. F. Sauerwald (Metallw. **10**, 788, 1931) beschreiben das Auftreten von Gleitungen nach {112}-Flächen in flüssiger Luft. Vermutlich handelt es sich auch dabei um Deformationszwillinge.

a) Spaltfläche. Vergrößerung = 15. Die einander senkrecht durchkreuzenden Streifungen stellen die Verschneidung mit Zwillingslamellen dar: sie entsprechen somit den Flächendiagonalen.

b) Laue-Reflexionsaufnahme senkrecht zur Spaltfläche (vierzähliges Bild).

Fig. 6a.

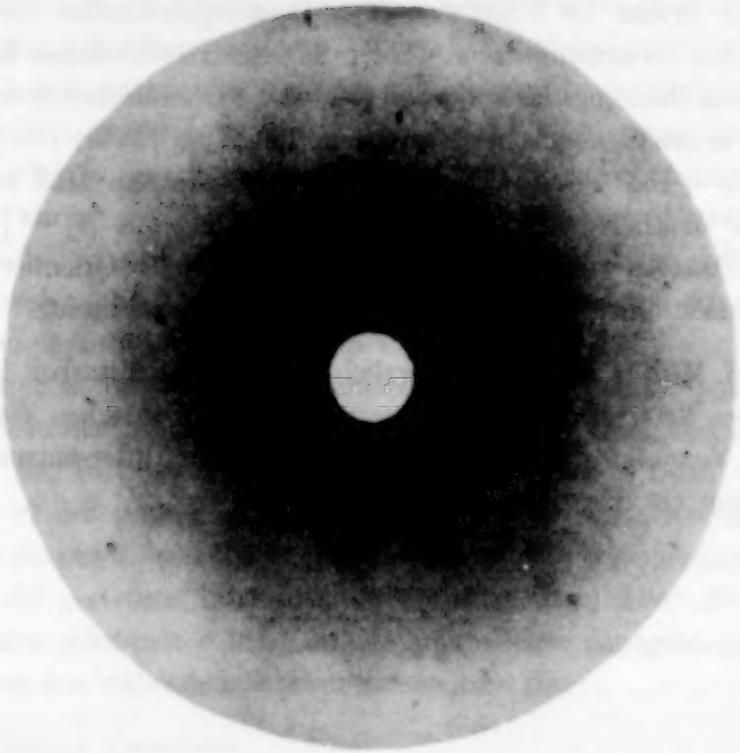


Fig. 6b.

Fig. 6. Würfelspaltung von α-Eisenkristallen bei — 185° C.

Tabelle 2.
Vermessung der Zwillingsebenen an α-Eisenkristallen.

Winkel zwischen Streifung	Längsachse und (1 1 2)-Flächen	Winkel zwischen Streifung	Längsachse und (1 1 2)-Flächen
55° 30′	55°	62° 50′	64°
34° 50′	35°	46° 30′	46° 10′
72° 50′	73°	47° 20′	46°
70°	72° 30′	35° 10′	35°
55° 40′	56°	55°	55°
79° 35′	79°	51° 30′	51° 30′
56° 30′	55° 30′		
41° 20′	42°		

Das Zerreißen der Kristalle erfolgt bei Orientierungen in der Nähe der Würfelkante durch Spaltung nach der Würfelfläche (Fig. 6). Bei Kristallorientierungen nahe der Verbindungslinie Flächendiagonale—Raumdiagonale tritt, wie bei Raumtemperatur, Fließschneidenbildung auf. Gelegentlich wurde auch Zerreißen entlang einer Zwillingsebene beobachtet.

Zusammenfassung.

1. Auf Grund der Ergebnisse von Dehnungsversuchen mit α-Eisenkristallen bei Raumtemperatur werden die von verschiedenen Seiten vorgeschlagenen Dehnungsmechanismen erörtert. Als wahrscheinlichster ergibt sich eine kristallographische Translation mit $T = \{123\}$, $t = [111]$.

2. Bei — 185° C wird Translation nur in geringem Maß beobachtet. Hier tritt deutlich mechanische Zwillingsbildung mit $K_1 = \{112\}$ auf (Mügge). Das Zerreißen der Kristalle erfolgt je nach der Orientierung durch Spaltung nach einer Würfelfläche oder Fließschneidenbildung.

Frl. H. Möbes danken wir herzlich für wertvolle Mitarbeit bei Durchführung der Versuche. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sowie der Vereinigte Stahlwerke A.-G. sind wir für Unterstützung unserer Untersuchungen zu großem Dank verpflichtet.

Vielfachstreuung von α-Strahlen in dünnen Metallfolien[1]).

Von **Georg Maurer** in Tübingen.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Juli 1932.)

Mit Hilfe des Spitzenzählers (Proportionalzähler) konnte die Vielfachstreuung der α-Strahlen in Metallen erheblich genauer bestimmt werden, als dies früher mit der Szintillationsmethode möglich war. Es wird gezeigt daß entgegen älteren Messungen die Streuung dem reziproken Geschwindigkeitsquadrate proportional ist. Bezüglich der Abhängigkeit von der Ordnungszahl wurden erhebliche Abweichungen von der Proportionalität festgestellt, die auf Abschirmung der Kernladung durch die Elektronenhülle zurückzuführen sind. In ihrer Gesamtheit bestätigen die Messungen die Bothesche Theorie, zeigen aber, daß der Kernabschirmung weitergehend Rechnung getragen werden muß, als es dort geschehen ist.

1. Einleitung.

Die unter dem Namen Vielfachstreuung bekannten, von Rutherford[2]) im Jahre 1906 beobachteten Erscheinungen beim Durchgang von α-Strahlen durch dünne Schichten von Materie wurden erstmals von Geiger[3]) 1910 quantitativ zu erfassen versucht. Unter Verwendung einer nahezu punktförmigen Strahlenquelle von Radium C′ nahm Geiger seine Messungen nach der damals angesichts der geringen Teilchenzahl zuverlässigsten Methode der Szintillationszählungen vor. Die seitliche Begrenzung des Strahlenbündels erfolgte durch eine Lochblende von kleiner Öffnung. Bei der Messung wurde ein Flächenelement Δf in variablem Abstande r vom Zentrum des in den Strahlengang gestellten Szintillationsschirmes ausgezählt, wobei das Zentrum durch die scharf begrenzten Einschläge der α-Strahlen ohne Streufolien gegeben war.

Geiger definierte als wahrscheinlichsten Streuwinkel jenen Winkel, der gegeben ist als $\lambda = \operatorname{arctg} r_0/s$, wo r_0 gleich dem Abstande r vom Zentrum ist, für den $2\,r\pi\,n\,(r)$ ein Maximum wird. Denn obwohl die Dichte $n(r)$ der gestreuten α-Strahlen mit wachsendem Abstande r vom Zentrum abnimmt, geht die in einen Hohlkegel des erzeugenden Winkels λ bis $\lambda + \Delta\lambda$ gestreute Intensität, die in einen Ring $2\,r\pi \cdot \Delta r$ trifft, mit wachsendem Abstande r durch ein Maximum. Der dazugehörige Winkel λ stellt dann den wahrscheinlichsten Streuwinkel dar.

---

[1]) Tübinger Dissertation.

[2]) E. Rutherford, Phil. Mag. **12**, 143, 1906.

[3]) H. Geiger, Proc. Roy. Soc. London (A) **81**, 174, 1908; **83**, 492, 1910.

Geiger konnte die Ergebnisse seiner Messungen durch folgende Beziehungen darstellen:

1. Der wahrscheinlichste Streuwinkel λ ist umgekehrt proportional der dritten Potenz der α-Strahlengeschwindigkeit.

2. Bei Verwendung dünner Streufolien ist λ proportional der Wurzel aus dem Luftäquivalent L der Streufolien, das mit der Schichtdicke x korrespondiert, während bei größeren Dicken λ durch eine lineare Funktion besser wiedergegeben wird. Geiger zeigte in einer späteren Arbeit[1]), daß dieses abweichende Verhalten in dicken Folien auf die Geschwindigkeitsabnahme der α-Strahlen in der Streufolie zurückzuführen ist.

3. Der Streuwinkel λ ist in verschiedenen Substanzen gleichen Luftäquivalents proportional der Wurzel aus dem Atomgewicht.

Im Jahre 1913 wiederholte Mayer[2]) solche Messungen nach etwas anderer Methode, welche ihm größere gestreute Intensität lieferte, die aber andererseits unübersichtlicher war und den gewünschten Streuwinkel erst nach Berechnung zweier Kurven und deren Ausplanimetrierung ergab. Mayer arbeitete mit linearer Strahlenquelle und linearem Spalt. Zum Nachweis der α-Strahlen verwendete er sowohl den Szintillationsschirm wie auch die photographische Platte.

Bei seiner Anordnung lag es näher, einen mittleren Ablenkungswinkel zu definieren, der dem wahrscheinlichsten Streuwinkel proportional ist. Für diesen Winkel konnte er im wesentlichen die Geigerschen Resultate bestätigen, ohne ihnen prinzipiell Neues hinzuzufügen.

Diesen experimentellen Befunden stehen gegenüber die theoretischen Schlußfolgerungen von Geiger und von Bothe.

Geiger[3]) schloß aus ähnlichen Verhältnissen bei der Zusammensetzung einheitlicher Vektoren regelloser Richtungen, die von Lord Rayleigh theoretisch erfaßt wurden, auf eine Proportionalität zwischen dem wahrscheinlichsten Streuwinkel und der Quadratwurzel aus der Schickdicke. Er zeigte ferner, daß eine Verteilung nach dem Gaußschen Fehlergesetz zu erwarten ist.

Bothe[4]) diskutierte das Gaußsche Fehlergesetz sehr gründlich und wandte es dann auf den speziellen Fall der Vielfachstreuung von α-Strahlen an. Er zeigte, daß ein zweidimensionales Gaußsches Fehlergesetz nur zu erwarten ist,

---

[1]) H. Geiger, Proc. Roy. Soc. London (A) **86**, 235, 1912.
[2]) F. Mayer, Ann. d. Phys. **41**, 931, 1913.
[3]) H. Geiger, Proc. Roy. Soc. London (A) **83**, 492, 1910; **86**, 235, 1912.
[4]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **4**, 161, 1921; **4**, 300, 1921; **5**, 63, 1921.

1. wenn alle die Elementarablenkungen ϑ, die größer sind als ein zu bestimmendes ϑ_1, keinen merklichen Beitrag zu der Verteilung der α-Strahlen über kleine Winkel liefern, und

2. wenn dieser Winkel ϑ_1 doch so klein gewählt werden kann, daß er klein bleibt gegenüber dem Gesamtstreuwinkel λ.

Diese beiden Bedingungen sind nach Bothe nicht gleichzeitig exakt erfüllbar, weshalb sich ein Gaußsches Fehlergesetz nur zur angenäherten Beschreibung der Beobachtungen wird heranziehen lassen.

Im Gaußschen Fehlergesetz, das Aufschluß über die Verteilung der α-Strahlen über kleine Winkel geben soll, ist der Nenner des Exponenten $\overline{\Theta}^2 = 2\,\lambda^2$, wobei $\overline{\Theta}$ die mittlere, λ die wahrscheinlichste resultierende Ablenkung bedeutet. Indem Bothe die mittlere resultierende Ablenkung aus Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen über die elementaren Einzelablenkungen ϑ errechnete, die aus klassischen Stoßbetrachtungen folgen, gelangte er zu einem numerischen Ausdruck für λ:

$$\lambda = 4{,}0 \cdot 10^{17} \sqrt{\frac{\varrho}{A}\,x} \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{Z}} \cdot \frac{Z}{v^2} \cdot$$

Zur Bestimmung der Einzelablenkungen ϑ als Funktion des Zielabstandes p war es nötig, die abschirmende Wirkung der Hüllenelektronen auf das Kernfeld abzuschätzen. Dabei machte Bothe die vereinfachende Annahme, daß die negative Ladung der Elektronenhülle homogen über das Atom verteilt sei, und berechnet hieraus einen Korrektionsfaktor $\left(1 - \frac{p^2}{R^2}\right)^{3/2}$, mit dem der bekannte Ausdruck für die Elementarablenkung $\frac{2 Z e^2}{m v^2 p}$ noch zu multiplizieren sei. Es wird sich zeigen, daß diese vereinfachende Annahme wahrscheinlich nicht gemacht werden darf.

Ein Vergleich der Bothe schen Formel mit den früheren Meßergebnissen zeigt, daß hinsichtlich des Einflusses der Schichtdicke der Streufolien befriedigende Übereinstimmung vorhanden ist. Dagegen weist die Abhängigkeit von der Geschwindigkeit beträchtliche Unstimmigkeiten auf, und auch die Abhängigkeit vom Material der Streufolien zeigt große Abweichungen. Aus diesem Grunde wurden die Versuche im folgenden neu aufgenommen und erweitert.

Zur Zählung der α-Strahlen wurde der Proportionalzähler von Geiger und Klemperer verwendet, da er — im Gegensatz zur Szintillationsmethode — in Verbindung mit einer automatischen Registrieranordnung über relativ lange Zeiten zu zählen gestattet und trotz intensiver β- und γ-Strahlung praktisch keinen Resteffekt aufweist. Außerdem ermöglicht er das Aus-

zählen konzentrischer ringförmiger Bereiche und damit gleichzeitige Erfassung aller in einen gewissen Winkelbereich gestreuten α-Strahlen. Die hiermit gewonnene erheblich größere Intensität gestattete schärfere Strahlendefinition, die ihrerseits einwandfreie Beobachtungen unter sehr kleinen Winkeln ermöglichte.

2. *Die Versuchsanordnung.*

a) Die Apparatur (Fig. 1). R ist ein Messingrohr von 211 mm Länge, das an beiden Enden je einen ebenen Flansch trägt. Am linken Flansch

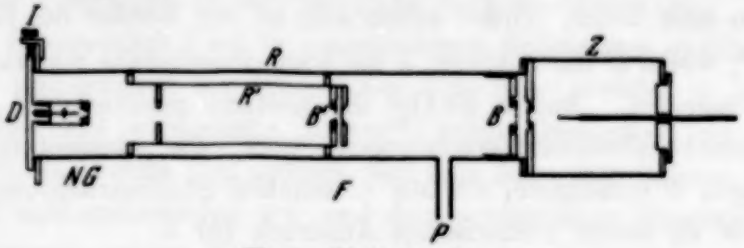


Fig. 1. Die Apparatur.

sind drei Justierschrauben J befestigt, die je um 120° gegeneinander versetzt sind. Zwischen ihnen ist ein Abschlußdeckel D gelagert. Dieser Deckel enthält in einer sehr genauen zentrischen Bohrung eine auswechselbare Nadel N, die in Thoriumemanation aktiviert wurde und als Strahlenquelle dient. Über den Ansatz des Deckels D ist ein abnehmbarer Messingzylinder gesteckt, dessen eines Ende als ziemlich weite Blende von 1,5 mm Halbmesser ausgebildet ist, auf der direkt vor dem Präparat die Bremsfolien G aus Glimmer befestigt werden konnten.

Innerhalb des Rohres R befindet sich ein verschiebbares zweites Messingrohr R', das die Lochblende B' und die davor angebrachte Streufolie F trägt. P ist ein Pumpansatz. Kurz vor dem Ende des Rohres R befindet sich eine Fassung zur Aufnahme der Ringblenden B. Z ist der Spitzenzähler.

Die Entfernung zwischen der Streufolie F und der Ringblende B konnte durch Verschieben des Rohres R' geändert werden. Sie betrug in den meisten Fällen etwa 7 cm, bei einer anderen Serie von Messungen etwa 3,6 cm. Der Abstand zwischen der Blende B' und der Streufolie F war im allgemeinen 5 mm.

b) Die Blenden. Die bei den Messungen benutzten Ringblenden B (Fig. 2) bestanden aus einer Lochblende a, in deren Zentrum ein kreisförmiges Messingblech b mittels eines keilförmigen Bleches c angebracht war. Der spitze Winkel des Keiles wurde für sämtliche Ringblenden genau gleich gewählt, so daß sich eine Korrektion erübrigte. Die Differenz der

Radien r_1 und r_2 von Lochblende und Zentralkörper betrug etwa 0,25 mm und wurde von Fall zu Fall mikroskopisch bestimmt. Als mittlerer Radius r_m der Ringblende wurde das arithmetische Mittel dieser beiden Radien r_1 und r_2 bezeichnet.

Nach Fertigstellung der Blenden ergab eine experimentelle Kontrolle der Ringflächen durch Auszählen durchtretender α-Strahlung Übereinstimmung mit dem mikroskopisch erhaltenen Ergebnis.

Fig. 2.
Die Ringblenden.

Die in den Tabellen als Nr. 00 und Nr. 0 aufgeführten Blenden sind nur Lochblenden. Die kleinere wurde als Ringblende mit einem Zentralkörper vom Halbmesser 0 aufgefaßt. Bei der Blende Nr. 0 war die Anbringung eines Zentralkörpers in exakter Weise zu schwierig. Sie wurde zu Differenzmessungen mit der Blende Nr. 00 benutzt. Das Fehlen des Keiles c machte eine nicht mehr besonders aufgeführte Korrektion von 4% nötig.

c) Die Justierung der Apparatur. Die Messung sehr kleiner Winkel erforderte eine genaue Justierung der Apparatur. Es mußte die Nadelspitze mit den Zentren der beiden Blenden B' und B in eine Richtung gebracht werden. Während nun die Blende B fest im Rohre R, die Blende B' fest im Rohre R' gelagert war, konnte der Deckel D, der das Präparat trug, mittels der Justierschrauben J seitlich bewegt werden. Zum Zwecke der Justierung wurde der kreisförmige Abschlußdeckel D durch einen genau gleichgroßen ersetzt, der ein von einer Mattscheibe bedecktes zentrales Loch besaß. Nach Entfernen des Spitzenzählers wurde vor der als feine Lochblende gewählten Blende B eine starke Lichtquelle aufgestellt, die ein Strahlenbündel durch die Blenden B und B' auf die Mattscheibe schickte. Durch Verändern der Justierschrauben J war es dann ein leichtes, das Zentrum des Deckels D mit dem Zentrum dieses Lichtbündels zur Deckung zu bringen.

Von Zeit zu Zeit, mindestens aber nach jeder Verschiebung des Rohres R' wurde neu justiert.

d) Streufolien und Bremsfolien. Zu den Messungen wurden drei verschiedene Typen von Streufolien verwendet:

1. Gold- oder Silberschichten, die im Hochvakuum auf Zelluloidhäutchen von etwa 0,1 μ Dicke aufgedampft waren. Mit diesen wurde die Abhängigkeit des wahrscheinlichsten Streuwinkels von der Geschwindigkeit der α-Strahlen bestimmt. Die Zelluloidunterlage erschien unbedenklich, da die theoretischen Betrachtungen über die Abhängigkeit von der Ge-

schwindigkeit keinerlei spezielle Voraussetzungen über das zerstreuende Atom verlangen. Zudem sollten spätere Messungen an freitragenden Folien die Berechtigung dazu noch experimentell ergeben. Der Grund für die Verwendung dieser Folien liegt in ihrer Homogenität, in ihrer Haltbarkeit und in ihrer leichten Herstellungsweise, denn die Ablösung vom Zelluloid und die saubere Aufspannung der Folien macht einige Schwierigkeiten.

2. Eine zweite Gruppe von Streufolien wurde ebenfalls durch Aufdampfen auf Zelluloidhäutchen im Hochvakuum hergestellt, doch wurde nachher das Zelluloid wieder sorgfältig entfernt. Zu diesem Zwecke brachte man die Folien in eine fast gesättigte Lösung von Zelluloid in Amylacetat, hierauf in reines Amylacetat und badete sie zuletzt mehrfach in reinem Aceton.

3. Aluminium wurde nicht aufgedampft, da bei dieser leichten Substanz relativ dicke und deshalb genügend homogene gewalzte Folien verwendet werden konnten.

Die Messungen über die Abhängigkeit der Streuung von dem zerstreuenden Material machten genaue Dickenbestimmungen der Folien notwendig. Zu diesem Zwecke wurden genau bekannte Flächen aus den Folien ausgestanzt und gewogen. Während die Aluminiumstücke auf einer Torsions- und einer Balkenwaage gewogen werden konnten, mußte das Gewicht der Gold- und Silberfolien auf einer Quarzfadenwaage festgestellt werden. Eine solche Waage von hoher Empfindlichkeit ist im hiesigen Institut von Lohfert[1]) durchkonstruiert worden, der mir auch in liebenswürdiger Weise beim Wiegen behilflich war. Diese Waage besitzt eine Empfindlichkeit von 0,00297 mg pro Skalenteil, wobei 19 Skalenteile bei einer Fadenlänge von etwa 30 cm einer Senkung des Fadenendes von 1 mm entsprechen. Durch Vorbelastung der Waage wurde dafür gesorgt, daß stets bei annähernd derselben Durchbiegung in einem sorgfältig geeichten Bereiche abgelesen werden konnte, so daß die Wägung auf $\pm 2\%$ genau anzusehen ist.

Tabelle 1 enthält genauere Angaben. Spalte 2 zeigt das Gewicht der Streufolien in Milligramm. In Spalte 3 ist die Fläche der gewogenen Stücke eingetragen, während Spalte 4 die mit dem bekannten spezifischen Gewicht berechneten Dicken enthält.

Zur Kontrolle der Gleichmäßigkeit der Aufdampfung wurden aus der Goldfolie IV drei Stücke an verschiedenen Stellen ausgestanzt und gesondert behandelt. Wie aus Spalte 2 ersichtlich ist, beträgt die Abweichung

[1]) H. Lohfert, Dissertation Tübingen. Erscheint demnächst.

Tabelle 1. Übersicht über die Streufolien und Bremsfolien.

1	2	3	4	5	6	7
Streufolien	Gewicht mg	Größe der Fläche cm^2	Dicke $\cdot 10^5$ cm	Bremsfolien Nr.	Luftäquivalent cm	Restreichweite cm
Goldfolie IV . . .	0,210	0,465	Mittel 2,34	1	1,88	6,29
	0,213			2	3,24	4,93
	0,206			3	4,26	3,91
Silberfolie I . . .	0,382	1,738	2,10	4	5,52	2,65
Aluminiumfolie I . .	2,934	1,942	56,0	5	5,92	2,25

vom Mittelwert weniger als 2%, woraus zu schließen ist, daß das Gold sehr gleichmäßig aufgedampft wurde.

Die Bremsfolien dienten der Herabsetzung der Geschwindigkeit der α-Strahlen. Ihre Luftäquivalente wurden mittels Druckvariation unter Verwendung des Spitzenzählers in der beschriebenen Apparatur bestimmt. Die Luftäquivalente dieser Bremsfolien sind in Spalte 6, die Restreichweiten der Thorium C′-Strahlung nach Durchsetzen der bremsenden Glimmerfolien in Spalte 7 der Tabelle 1 eingetragen. Diese Werte sind auf 0^0 und 760 mm Hg bezogen.

e) Die Präparate. Als Strahlenquelle wurde der aktive Niederschlag der Thoriumemanation auf den hochglanzpolierten Spitzen gewöhnlicher Nähnadeln benutzt, wobei jede Nadel nur einmal Verwendung fand. Die Aktivierung dauerte gewöhnlich genau 24 Stunden und entsprach etwa 0,1 mg Radium. Eine Korrektion auf den natürlichen Zerfall erfolgte auf Grund der bekannten Abklingungsgesetze.

Die α-Strahlen des Thorium C mit der Reichweite 4,53 cm wurden durch Glimmerfolien direkt vor dem Spitzenzähler absorbiert, falls ihr Eindringen in den Zähler noch zu erwarten war. Die Messungen selbst wurden nur mit den α-Strahlen des Thorium C′ ausgeführt, deren Reichweite 8,17 cm und deren Emissionsgeschwindigkeit $2{,}052 \cdot 10^9$ cm/sec beträgt[1]).

f) Der Spitzenzähler und seine Kontrolle. Die Zählung der α-Strahlen erfolgte mit einem normalen Geigerschen Spitzenzähler, der als reiner α-Strahlenzähler[2]) verwendet wurde. Trotz intensiver β- und γ-Strahlung der Präparate zeigte sich nach Absorption der α-Strahlen in Luft im Mittel ein Resteffekt von nur einem Stromstoß in 20 Minuten. Eine Korrektion der Messungen wegen des Resteffektes war daher in fast allen Fällen überflüssig.

---

[1]) Lord Rutherford, C. E. Wynn-Williams u. W. B. Lewis, Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 351, 1931.

[2]) H. Geiger u. O. Klemperer, ZS. f. Phys. **49**, 753, 1928.

Die erforderliche Zählerspannung wurde durch wiederholte Aufnahme einer Charakteristik, wie sie in Fig. 3 wiedergegeben ist, bestimmt. Auf der Ordinate ist die pro Minute gezählte Anzahl N der α-Strahlen in relativem Maße aufgetragen, auf der Abszisse die negative Gehäusespannung des Zählers in Volt. Der Anstieg bei etwa -1469 Volt, der auf den Beginn der Zählung von β- und γ-Strahlen zurückzuführen ist, erfolgt ziemlich plötzlich. Dieser Punkt konnte vor und zwischen den Messungen einer Meßreihe stets rasch aufgefunden werden. Ein um etwa 8 Volt niedrigerer Spannungswert lag dann mitten im Proportionalitätsbereich. Es mußte Wert auf gute Konstanz der Zählerspannung gelegt werden, weshalb mit einem Satze von Trockenbatterien gearbeitet wurde, deren Spannungskonstanz, abgesehen von einer schwachen Temperaturabhängigkeit, recht gut war.

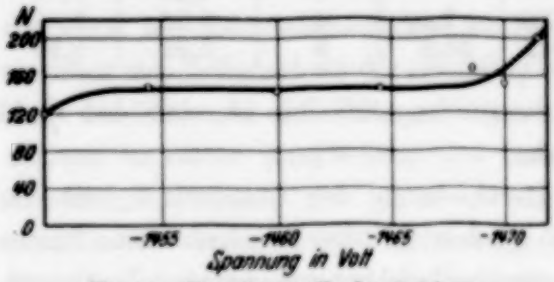


Fig. 3. Charakteristik des Zählers.

Ferner wurde der Zähler von Zeit zu Zeit daraufhin untersucht, ob er gleichmäßig über die ganze Zähleröffnung anspricht. Man brauchte nach Entfernen der Blende B', die das Strahlenbündel seitlich begrenzt, nur zu beobachten, wie viele α-Strahlen bei Verwendung der verschiedenen Ringblenden pro Minute gezählt wurden. Die Zahlen für ein Beispiel sind in Spalte 2 der Tabelle 2 zu finden. Dividiert man diese Werte durch die Größe der Ringflächen, die in Spalte 3 eingetragen ist, so sollte sich ein konstanter Wert ergeben. Spalte 4 zeigt, daß dies gut erfüllt war, was nach den Untersuchungen von Hild[1]) über den Spitzenzähler erwartet werden konnte.

Tabelle 2. Gleichmäßiges Ansprechen des Zählers über seine Öffnung.

1	2	3	4	5
Mittlerer Halbmesser der Ringblenden mm	α-Strahlen pro Minute	Größe der Ringflächen mm^2	Spalte 2 / Spalte 3	Gesamte beobachtete Teilchenzahl
0,126	2,64	0,20	13,2	128
0,61	13,4	1,00	13,4	243
1,015	18,5	1,46	12,7	241
1,355	28,4	2,27	12,5	327
1,61	34,5	2,58	13,4	518

[1]) K. Hild, Dissertation Kiel 1930.

Die Impulse des Spitzenzählers wurden über einen normalen fünfstufigen Röhrenverstärker direkt einem elektromagnetischen Zählwerk zugeleitet. Da sämtliche beobachteten Teilchenzahlen bei meinen Messungen unter 50 pro Minute lagen, genügte das Auflösungsvermögen[1]) der Apparatur vollauf, um eine Korrektion überflüssig zu machen.

3. Ein Beispiel einer Messung.

Nach Justierung der Apparatur wurde die aktivierte Nadel eingesetzt und die Apparatur auf einen Druck von etwa 1 mm Hg ausgepumpt. Die Störung durch die Gasreste konnte sich nur bei einer Restreichweite der α-Strahlen unter 1 cm in Luft von Atmosphärendruck bemerkbar machen und wurde auch durch eine kleine Korrektur eliminiert.

Die Zahlen der während einer genau bestimmten Zeitdauer registrierten α-Strahlen sind in Spalte 3 der Tabelle 3 eingetragen. Spalte 1 enthält die Dauer der Messung in Minuten, wobei der Zeitpunkt der Entnahme des Thoriumpräparates als Nullpunkt genommen wurde, Spalte 2 den mittleren Halbmesser der jeweils verwendeten Ringblende. In Spalte 4 ist die auf 1 Minute reduzierte beobachtete Teilchenzahl zu finden. Da aber die Ringbreite der Blenden etwas verschieden ist, mußten diese Zahlen auf eine einheitliche Breite umgerechnet werden. Außerdem war noch eine Korrektur

Tabelle 3. Zahlenbeispiel einer Messung.

1	2	3	4	5
Meßdauer Minuten	Mittlerer Blendenhalbmesser mm	Registrierte Teilchenzahl	Teilchenzahl pro Minute	Korrigierte Teilchenzahl pro Minute
60—80	—	1	0,05	Resteffekt
84—119	0,126	198	5,68	28,4
121—177	0,61	1166	20,8	106,0
178—188	0,61	0	0,0	Resteffekt
192—214	0,38	449	20,4	83,8
217—243	0,88	500	19,2	111,0
244—271	0,88	1	0,04	Resteffekt
273—299	1,11	445	17,1	101,0
302—312	1,355	135	13,5	78,8
315—329	1,61	148	10,6	65,8
332—380	0,715	818	17,0	114,4
381—388	0,715	0	0,0	Resteffekt
389—428	0,61	668	17,1	114,2
429—434	0,61	0	0,0	Resteffekt

[1]) Bei möglichster Vermeidung von zeitlicher Verbreiterung der Stromstöße des Zählers beim Verstärkungsvorgang registrierte das mechanische Zählwerk bei 650 α-Strahlen/Minute immer noch etwa 94%.

auf den zeitlichen Abfall des Präparates erforderlich. Die dermaßen korrigierte, pro Minute beobachtete Anzahl der gestreuten α-Strahlen ist in relativem Maße in Spalte 5 aufgeführt. Sie wurde dann als Funktion des mittleren Ringblendenhalbmessers r_m graphisch dargestellt (Fig. 4). Diese Kurve hat ein Maximum bei $r = 0{,}75$ mm. Da der Abstand zwischen Streufolie und Ringblenden bei dieser Messung 64,3 mm betrug, gehört hierzu ein Streuwinkel in absolutem Maße von $\lambda = 0{,}0116$.

Es war wünschenswert, sich zur Feststellung der erreichbaren Meßgenauigkeit darüber zu orientieren, inwieweit die beobachteten Kurven mit der zu erwartenden Gaußschen Fehlerkurve übereinstimmten. In Fig. 4 ist die unter Verwendung des experimentell bestimmten Streuwinkels λ aus dem Gaußschen Fehlergesetz berechnete Streukurve punktiert eingetragen. Es ist evident, daß die beobachtete Streukurve weitgehend dadurch wiedergegeben wird.

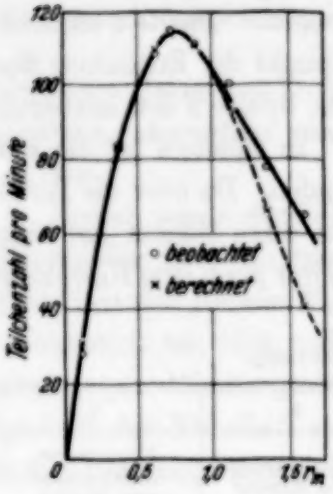


Fig. 4.
Beispiel einer Streukurve.

Bei größeren Winkeln sind die Voraussetzungen der Theorie nicht mehr voll erfüllt (vgl. Ziffer 1), weshalb Abweichungen im beobachteten Sinne zu erwarten sind.

Weiter war zu klären, inwieweit der endliche Querschnitt des Strahlenbündels, der durch den Durchmesser von aktivierter Nadel und Blende B' gegeben war, die Lage des Kurvenmaximums beeinflußte. Vorversuche hatten gezeigt, daß jedenfalls bei sehr kleinen Streuwinkeln dieser Einfluß recht deutlich werden kann. Um über seine Größe ein Urteil zu gewinnen, bzw. ihn eliminieren zu können, wurde mit drei zusammengehörigen Paaren von Nadeln und Blenden vom Durchmesser 0,86, 0,58 und 0,41 mm die Abhängigkeit des Streuwinkels von diesen Durchmessern untersucht und graphisch dargestellt. Der Durchmesser der Nadel wurde dadurch dem Durchmesser der Blende gleichgemacht, daß die konisch zulaufende Nadel an der Stelle der gewünschten Dicke einen ringförmigen Wulst aus Klebwachs erhielt.

Fig. 5 zeigt drei so gewonnene Kurven für drei verschiedene Geschwindigkeiten der α-Strahlen. Auf der Abszisse sind die Durchmesser der Blenden- und Nadelpaare, auf der Ordinate die zugehörigen gemessenen Streuwinkel in Minuten aufgetragen. Die durch die gemessenen Punkte gelegten Kurven

wurden bis zum Schnitt mit der Ordinatenachse verlängert, wo sie, wie eine mathematische Betrachtung zeigt, mit horizontaler Tangente einmünden. Der hieraus gewonnene Winkel wurde als wahrscheinlichster Streuwinkel für unendlich dünnes Strahlenbündel für die drei angegebenen Geschwindigkeiten der Figur entnommen. Damit war die Möglichkeit gegeben, alle Messungen bei kleinen Streuwinkeln, die stets mit einer Nadel und einer Blende von 0,58 mm Durchmesser ausgeführt wurden, entsprechend zu korrigieren. Die der Fig. 5 entnommene Korrektionskurve ist in Fig. 6 wiedergegeben. In ihr ist auf der Abszisse der beobachtete Streuwinkel λ, auf der Ordinate die prozentuale Abweichung $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \cdot 100$ aufgetragen. Man entnimmt aus der Kurve für das hier gegebene Beispiel eine Korrektion von 3,3%, so daß also der wahrscheinlichste Streuwinkel zu 0,0112 wird.

Zur Genauigkeit der Messung ist folgendes zu sagen: Wollte man in der Weise vorgehen, daß man die gemessenen Punkte durch eine Kurve

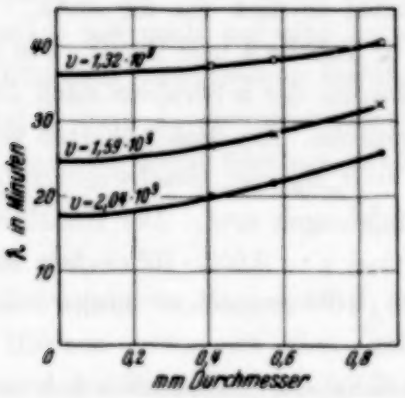


Fig. 5.
Einfluß der Querdimensionen des Strahlenbündels.

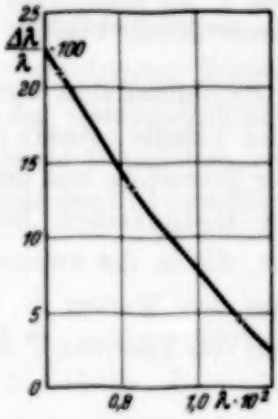


Fig. 6.
Prozentuale Abweichung des wahrscheinlichsten Streuwinkels vom beobachteten infolge der endlichen Querdimensionen des Strahlenbündels.

verbindet und aus dem Maximum dieser Kurve den wahrscheinlichsten Streuwinkel entnimmt, so hätte man dem schon von Geiger und in der vorliegenden Arbeit festgestellten Charakter der Streukurven (Fig. 4) als Gaußscher Fehlerkurven nicht Rechnung getragen. Vielmehr wird man den Verhältnissen am besten gerecht werden, wenn man der Ermittlung des Streuwinkels diejenige Gaußsche Fehlerkurve zugrunde legt, die sich den Meßpunkten bei nicht zu großen Winkeln am besten einfügt. Die Meßgenauigkeit, die so erreicht werden kann, wird auf $\pm 5\%$ geschätzt.

4. *Die Abhängigkeit des wahrscheinlichsten Streuwinkels von der Geschwindigkeit der α-Strahlen.*

Die Geschwindigkeit der α-Strahlen wurde durch Bremsfolien aus Glimmer (Tabelle 1), die direkt vor dem Präparat angebracht wurden, herabgesetzt. Die Messungen erstreckten sich über den Geschwindigkeitsbereich von $2{,}04 \cdot 10^9$ bis $0{,}88 \cdot 10^9$ cm/sec; das entspricht Restreichweiten der α-Strahlen in Luft von 8,11 bis 0,65 cm. Wegen der Inhomogenität der α-Strahlen am Ende ihrer Bahn konnte die angegebene untere Grenze nicht unterschritten werden. Als Streufolien kamen die beiden auf Zelluloidhäutchen aufgedampften Goldfolien Nr. I von etwa 0,16 μ Dicke und Nr. III von etwa 1,1 μ Dicke zur Verwendung. Die zweite ist also etwa siebenmal so dick wie die erste.

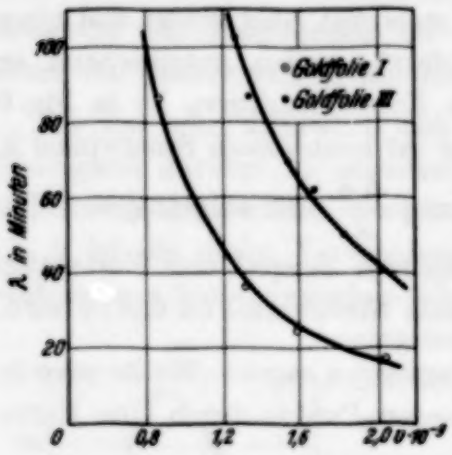


Fig. 7. Die Abhängigkeit von der Geschwindigkeit.

Die Ergebnisse sind wiedergegeben in Tabelle 4 und Fig. 7. Die dritte Spalte der Tabelle enthält die Restreichweite der α-Strahlen nach Durchsetzen der Bremsfolie und der halben Streufolie. Aus diesen Werten wurden nach der Geigerschen Beziehung $v^3 = a_0 R_0$ die Geschwindigkeiten v berechnet, die in der zweiten Spalte eingetragen sind. Die Konstante a_0 wurde aus den Werten $R_0 = 8{,}17$ cm und $v = 2{,}052 \cdot 10^9$ cm/sec für die α-Strahlen von Thorium C′ zu $a_0 = 1{,}058 \cdot 10^{27}$ errechnet. Spalte 5 enthält

Tabelle 4. Die Abhängigkeit des wahrscheinlichsten Streuwinkels von der Geschwindigkeit der α-Strahlen.

1	2	3	4	5	6	7	8
Goldfolie Nr.	Geschwindigkeit $v \cdot 10^{-9}$	Restreichweite cm	$v^2 \cdot 10^{-18}$	Streuwinkel λ im Bogenmaß	λ Minuten	$\lambda \cdot v^2 \cdot 10^{-16}$	Mittelwert aus Spalte 7
I	2,04	8,11	4,15	0,0050	17,2	2,07	1,93
	1,59	3,85	2,55	0,0072	24,6	1,84	
	1,32	2,19	1,75	0,0106	36,4	1,86	
	0,88	0,65	0,78	0,0251	86,5	1,96	
III	2,02	7,81	4,08	0,0122	41,9	4,99	4,91
	1,84	5,93	3,40	0,0147	50,7	5,00	
	1,69	4,57	2,86	0,0182	62,5	5,20	
	1,55	3,55	2,41	0,0205	70,8	4,95	
	1,34	2,29	1,80	0,0254	87,6	4,58	
	1,26	1,89	1,59	0,0298	103,0	4,75	

die experimentell gemessenen Werte für λ, während in Spalte 7 die Produkte $\lambda v^2 \cdot 10^{-16}$ aufgeführt sind, die nach der Theorie von Bothe konstant sein sollen. Diese Werte schwanken um weniger als 7,5% um den Mittelwert, was als befriedigend angesehen werden kann.

In Fig. 7 bedeuten die Ringe und die Punkte Meßpunkte, während die Kurven unter Verwendung der Mittelwerte 1,93 bzw. 4,91 der Produkte in Spalte 7 (Tabelle 4) nach der Beziehung $\lambda v^2 \cdot 10^{-16} = 1{,}93$ bzw. 4,91 errechnet wurden.

Man sieht, daß die von Bothe theoretisch begründete Abhängigkeit des wahrscheinlichsten Streuwinkels von dem reziproken Quadrat der Geschwindigkeit durch das Experiment gut bestätigt wurde.

5. Die Abhängigkeit des wahrscheinlichsten Streuwinkels von der Schichtdicke der Streufolien.

Sowohl die Messungen von Geiger und von Mayer, als auch die theoretischen Folgerungen von Bothe zeigten, daß für dünne Folien der wahrscheinlichste Streuwinkel λ proportional der Quadratwurzel aus der Schichtdicke ist. Da dieses Ergebnis schon ziemlich sicher erschien, beschränkte ich mich auf eine kurze Meßreihe in folgender Weise:

Für zwei verschiedene Goldfolien wurde der wahrscheinlichste Streuwinkel λ_1 bzw. λ_2 gemessen, dann λ_{12} für beide Streufolien zusammen. Wie man sich leicht überlegt, muß bei Gültigkeit des Botheschen Gesetzes die Beziehung

$$\lambda_1^2 + \lambda_2^2 = \lambda_{12}^2$$

erfüllt sein.

Es wurde im Bogenmaß $\lambda_1 = 0{,}50 \cdot 10^{-2}$, $\lambda_2 = 0{,}99 \cdot 10^{-2}$ gemessen. Hieraus berechnet sich nach obiger Beziehung $\lambda_{12} = 1{,}11 \cdot 10^{-2}$, während der Versuch $\lambda_{12} = 1{,}12 \cdot 10^{-2}$ ergab.

Für alle drei Kurven wurde die Lage des Maximums sehr sorgfältig bestimmt, so daß hierfür ein Fehler von höchstens $\pm 5\%$ in Betracht kommen kann. Für den aus λ_1 und λ_2 durch Rechnung zusammengesetzten Winkel $\lambda_{12} = \lambda_1^2 + \lambda_2^2$ folgt aus einer einfachen Fehlerbetrachtung als höchstens zugelassener Fehler ebenfalls $\pm 5\%$. Man übersieht, daß eine Abweichung von 10% vom Botheschen Wurzelgesetz mit Sicherheit hätte erkannt werden müssen.

Das angewandte Verfahren hatte den Vorzug, daß die absolute Schichtdicke nicht bekannt sein mußte, was einerseits erhebliche experimentelle Vereinfachung ergab und andererseits die Genauigkeit der Messung erhöhte.

Meine Versuche zeigen also erneut, daß die Abhängigkeit von der Schichtdicke mit deren Wurzel geht.

6. *Die Abhängigkeit des wahrscheinlichsten Streuwinkels vom Material der Streufolien.*

Um die Abhängigkeit des wahrscheinlichsten Streuwinkels vom Material festzustellen, wurden Messungen an Aluminium mit der Ordnungszahl 13, an Silber mit der Ordnungszahl 47 und an Gold mit der Ordnungszahl 79 ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5. Die Abhängigkeit des wahrscheinlichsten Streuwinkels vom Material der Streufolie.

1	2	3	4	5	6	7	8
Streufolie	Ordnungszahl	Geschwindigkeit $v \cdot 10^{-9}$	Schichtdicke $\cdot 10^5$ cm	Streuwinkel gemessen	Reduziert auf $v_0 = 2{,}05 \cdot 10^9$ cm und gleiche Atomzahlen	Berechneter Streuwinkel	Quotient $\frac{\text{gemessen}}{\text{berechnet}}$
Al I	13	2,01	56,0	0,0090	0,001 16	0,001 29	0,90
Ag II	47	1,59	4,20	0,0097	0,002 89	0,004 52	0,64
Au IV	79	1,34	2,34	0,0131	0,003 71	0,007 65	0,49
Au IV	79	2,04	2,34	0,0058	0,003 80	0,007 65	0,50

In Spalte 5 sind die gemessenen Streuwinkel im Bogenmaß aufgeführt. Sie wurden auf eine Geschwindigkeit der α-Strahlen von $2{,}05 \cdot 10^9$ cm/sec und auf gleiche Atomzahlen der durchstrahlten Schicht reduziert (es wurde $\frac{\varrho}{A} \cdot x = 10^{-6}$ Mol. cm^{-2} gewählt) und in Spalte 6 eingetragen. Die zugehörigen, nach der Bothe schen Formel berechneten Werte findet man in Spalte 7, während die letzte Spalte das Verhältnis der reduzierten gemessenen zu den berechneten Winkeln enthält, das bei genauer Gültigkeit der Theorie gleich Eins sein müßte.

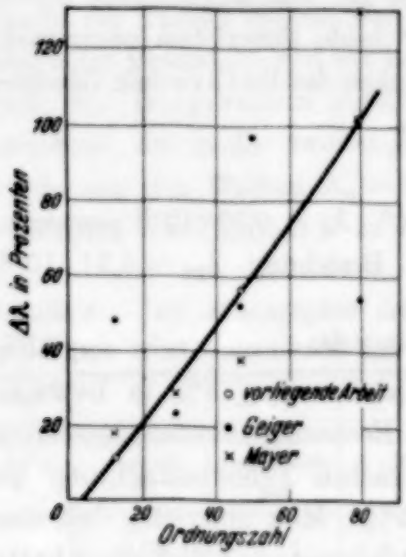


Fig. 8.
Prozentuale Abweichung des berechneten Streuwinkels vom gemessenen in Abhängigkeit von der Ordnungszahl.

Bei Aluminium trifft dies noch einigermaßen zu. Die große Dicke der Aluminiumfolie erforderte Berücksichtigung der Geschwindigkeitsabnahme der α-Strahlen in der Streufolie, was sich bei bekanntem Luftäquivalent und bekannter Schichtdicke rechnerisch durchführen ließ.

Die Zahlen für Silber und Gold weichen aber in zunehmendem Maße von eins ab und betragen bei Gold nur noch etwa die Hälfte davon. Die

Gründe hierfür werden in Ziffer 7 diskutiert. Es ist sicher, daß die Abweichungen weit außerhalb der Meßfehler liegen.

Fig. 8 zeigt die prozentuellen Abweichungen der berechneten Streuwinkel von den beobachteten als Funktion der Ordnungszahl Z, die auf der Abszisse aufgetragen ist. Wenn man die Ergebnisse von Geiger und von Mayer in derselben Weise verwertet, was mangels absoluter Angabe der Schichtdicke nur roh möglich ist, so verlaufen auch die von ihnen gefundenen Abweichungen durchaus im selben Sinne. Sie sind in der Figur durch Punkte und Kreuze wiedergegeben.

Mittels eines linearen Ansatzes wurde nun aus den beobachteten Abweichungen ein empirischer Korrektionsfaktor zur Bothescben Formel für den wahrscheinlichsten Streuwinkel λ errechnet, die damit die Form erhält:

$$\lambda = 4{,}0 \cdot 10^{17} \sqrt{\frac{\varrho}{A} \cdot x} \sqrt{1 + \frac{1}{Z}} \cdot \frac{Z}{v^2} \left(\frac{1{,}076}{1 + 0{,}0147 \cdot Z} \right).$$

Zu den Messungen an Gold ist noch zu bemerken, daß sie mit zwei sehr verschiedenen Geschwindigkeiten der α-Strahlen entsprechend Restreichweiten von 8,10 und 2,18 cm ausgeführt wurden. Die Goldfolie IV war außerdem freitragend, d. h. die Zelluloidschicht, auf der das Gold niedergeschlagen war, war abgelöst (Ziffer 2). Wie Spalte 6 zeigt (Tabelle 5), weichen die beiden Werte nur um 2% voneinander ab und bestätigen die gefundene Abhängigkeit von der Geschwindigkeit aufs neue, diesmal für eine freitragende Goldfolie.

7. *Die Diskussion der Ergebnisse.*

In der vorliegenden Arbeit wurde bestätigt, daß der wahrscheinlichste Streuwinkel proportional der Wurzel aus der Schichtdicke der Streufolie ist. Ferner wurde klargestellt, daß die Abhängigkeit von der Geschwindigkeit v der α-Strahlen umgekehrt proportional dem Quadrate von v ist. Auf Grund des Charakters der Vielfachstreuung als Fehlerfunktion ist auch nichts anderes zu erwarten, falls durch die Variation der Schichtdicke bzw. der Geschwindigkeit die Elementarfehler ϑ unabhängig voneinander bleiben und die Voraussetzungen ihres Entstehungsgesetzes keine Veränderung erfahren.

Bezüglich der Variation der Schichtdicke ist dies ohne weiteres offensichtlich. Bezüglich der Geschwindigkeitsabhängigkeit zeigen gerade meine Messungen, daß der elementare Streuprozeß keine mit dieser Methode erkennbaren Anomalien aufweist, denn innerhalb des Geschwindigkeits-

bereiches von $2{,}04 \cdot 10^9$ bis $0{,}88 \cdot 10^9$ cm/sec besteht Übereinstimmung mit der Ableitung von Bothe, der ja gerade die theoretisch verlangte Abhängigkeit der elementaren Ablenkung vom reziproken Geschwindigkeitsquadrate seiner Rechnung zugrunde legte.

Besonders interessant ist die Abhängigkeit des wahrscheinlichsten Streuwinkels von der Ordnungzahl der Streufolien (Tabelle 5). Wie man sieht, treten Abweichungen von der Botheschen Theorie auf, die mit zunehmender Ordnungszahl größer werden. Diese Abweichungen sind dergestalt, daß die nach der von Bothe für den Streuwinkel λ aufgestellten Formel berechneten Werte für Aluminium um 11%, für Silber um 56% und für Gold um 102% größer sind als die experimentell gemessenen.

Ändert man die Ordnungszahl, so ändern sich auch die Geschwindigkeiten der Elektronen der Atomhülle, was bei unelastischen Stößen zwischen ihnen und den α-Strahlen einen Einfluß auf die Streuung ausüben könnte. Vermutlich ist aber die Ursache für die Differenzen zwischen Theorie und Experiment im wesentlichen darin zu suchen, daß sich, wie aus der Bohrschen Theorie folgt, mit zunehmender Ordnungzsahl die Elektronendichte als Funktion des Abstandes vom Kern nicht gleichmäßig, sondern in den inneren Gebieten der Elektronenhülle weit stärker vergrößert als in den äußeren, während Bothe homogene Verteilung der negativen Ladung seiner Rechnung zugrunde legte. Bedenkt man noch, daß gerade die Ablenkungen in großen Kernabständen viel größere Wahrscheinlichkeit besitzen als in geringen, so erkennt man, daß ein großer abschirmender Einfluß der inneren Elektronen zu erwarten ist, der mit zunehmender Ordnungszahl größer wird. Dies entspricht dem experimentellen Befund durchaus.

Es wird Sache der Theorie sein, diese Verhältnisse einer Prüfung zu unterziehen.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit sollte Klarheit schaffen über die Unstimmigkeiten zwischen den bisherigen experimentellen Befunden bezüglich der Vielfachstreuung der α-Strahlen und den theoretischen Ergebnissen von Bothe, dessen Betrachtungen als die eingehendsten auf diesem Gebiete zu werten sind.

1. Es wurde zuerst die Abhängigkeit des wahrscheinlichsten Streuwinkels von der Geschwindigkeit der α-Strahlen untersucht, wobei festgestellt wurde, daß innerhalb des Geschwindigkeitsbereiches von $2{,}04 \cdot 10^9$ bis $0{,}88 \cdot 10^9$ cm/sec, was Restreichweiten der α-Strahlen von 8,11 bis

0,65 cm entspricht, der wahrscheinlichste Streuwinkel umgekehrt proportional dem Quadrate der Geschwindigkeit ist.

2. Es wurde bestätigt, daß der wahrscheinlichste Streuwinkel von der Wurzel aus der Schichtdicke der Streufolie abhängt, wobei nur Folien verwendet wurden, deren Dicken von der Größenordnung von 10^{-5} bis 10^{-4} cm waren.

3. Es wurden Untersuchungen an Aluminium, Silber und Gold gemacht, welche zeigten, daß der wahrscheinlichste Streuwinkel nicht einfach der Ordnungszahl proportional ist. Die Abweichungen hiervon nahmen mit wachsender Ordnungszahl zu und wurden für Gold größer als der Ablenkungswinkel selbst.

4. Es wurde gezeigt, daß die Streukurven der Vielfachstreuung innerhalb gewisser Grenzen durch eine Fehlerfunktion beschrieben werden können und daß in der Theorie von Bothe die physikalischen Annahmen zur Berechnung der Konstante des Fehlergesetzes mit Ausnahme der Voraussetzung über die Verteilung der negativen Ladung der Elektronenhülle richtig getroffen zu sein scheinen.

5. Die im Einklang mit der Theorie von Bothe gefundene Proportionalität des wahrscheinlichsten Streuwinkels mit dem reziproken Quadrat der Geschwindigkeit weist darauf hin, daß mindestens bei Gold der atomare Streuvorgang bei Variation der Geschwindigkeit zwischen $2{,}04 \cdot 10^9$ und $0{,}88 \cdot 10^9$ cm/sec innerhalb der erreichten Meßgenauigkeit keine Anomalien aufweist.

6. Es wurde an Hand der experimentellen Ergebnisse ein Korrektionsfaktor zur Bothe'schen Formel für den wahrscheinlichsten Streuwinkel bestimmt, der die Berechnung dieses Winkels in erster Annäherung gestattet.

Herrn Professor Dr. Geiger danke ich für die Anregung zu der vorstehenden Arbeit und das ihr stets entgegengebrachte fördernde Interesse. Desgleichen möchte ich an dieser Stelle Herrn Privatdozent Dr. Gerthsen für einige wertvolle Ratschläge meinen Dank aussprechen.

Tübingen, Mai 1932.

Lichtausbeute im Helium-, Quecksilber- und Stickstoffspektrum bei Anregung durch Elektronenstoß.

Von **Otto Thieme** in Jena[1]).

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juli 1932.)

Von 16 Helium- und 13 Quecksilberlinien wurde der Gang der Anregungsfunktion bei äußerst niedrigen Gasdrucken nachgeprüft und mittels einer Wolframbandlampe die relativen Intensitäten dieser Linien für Elektronengeschwindigkeiten von 9 bis 400 Volt photographisch bestimmt. Aus dem Intensitätsverhältnis eines Helium-Quecksilbergemisches bekannter Zusammensetzung bei 60 Volt Anregungsspannung wurden im Anschluß an eine Messung von W. Hanle und W. Schaffernicht die absoluten Lichtausbeuten der obigen Linien ermittelt. Außerdem wurden Anregungsfunktionsmessungen von Molekülspektren und zwar von Stickstoff ausgeführt. Es wurde gefunden, daß sich die aus den Atomspektren ergebenden Gesetzmäßigkeiten auf Bandenspektren anwenden lassen.

Vorliegende Untersuchung[2]) ist eine Weiterführung der Anregungsfunktionsmessungen von W. Hanle[3]) und von W. Schaffernicht[4]). Die Messungen wurden in einem Elektronenstoßrohr mit Doppelfeldanordnung, wie sie von W. Hanle und seinen Mitarbeitern benutzt wurde, ausgeführt. Die Anordnung, sowie die Schaltung des Rohres ist aus Fig. 1 zu ersehen. Das vollkommen verblasene Stoßrohr verblieb zwecks Druckveränderung dauernd an der Hochvakuumapparatur. Der aus einzelnen Teilen selbst zusammengesetzte Spektralapparat mit einem Prisma hatte ein Öffnungsverhältnis von 1 : 5. Die Dispersion betrug für 6000 Å 250 Å/mm, für 4000 Å 55 Å/mm.

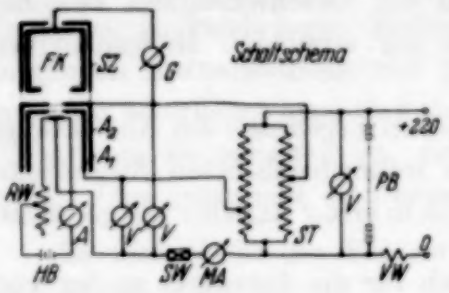


Fig. 1.

Die Intensitätsstufen wurden mit einer Stufenblendenanordnung nach G. Hansen[5]) aufgedruckt, die Schwärzungsmessungen auf einem Zeissschen lichtelektrischen Registrierphotometer ausgeführt. Als Aufnahme-

[1]) Gekürzte Jenaer Dissertation 1932.
[2]) W. Hanle, Phys. ZS. **33**, 245, 1932.
[3]) W. Hanle, ZS. f. Phys. **56**, 94, 1929.
[4]) W. Schaffernicht, ebenda **62**, 106, 1930.
[5]) G. Hansen, ZS. f. Phys. **29**, 356, 1924.

material dienten Ilford panchromatic und Lumière Opta Platten. Die Belichtungszeiten lagen je nach Gasdruck und Intensität der zu messenden Linien zwischen 10 Minuten und 3 Stunden. Eine Aufnahmeserie von 12 Belichtungen erstreckte sich häufig bis zu 36 Stunden bei dauernder Beobachtung von Spannung und Stromstärke.

Aus den Kontrollmessungen ergab sich ein etwas abweichender Verlauf der Anregungsfunktionen (AF), wie sie von W. Hanle für Helium und von W. Schaffernicht für Quecksilber gefunden wurden. Bei den sehr niedrigen Gasdrucken (für He 0,005 mm, für Hg 0,0015 mm) und den kleinen Stromdichten (0,8 mA/cm^2) wurden AF mit einem steileren Abfall nach größeren Voltgeschwindigkeiten erhalten, was man auch nach erst kürzlich veröffentlichten theoretischen Überlegungen von Massey und Mohr[1]) erwarten sollte.

Diese AF bedürfen noch einer Korrektur infolge der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen[2]), besonders wegen der bei größeren Geschwindigkeiten auftretenden Sekundärelektronen. Durch Aufnahme von Stromgegenspannungskurven konnte die Geschwindigkeitsverteilung grob bestimmt und die Zahl der Sekundärelektronen bei mehreren Beschleunigungsspannungen abgeschätzt werden. Zu einer genauen Bestimmung eignete sich diese Anordnung nicht, daher wurde von einer Korrektur der AF abgesehen. Stark wirkt sich die anzubringende Korrektur nur auf den Anfang der Kurven aus. Die flach und gleichmäßig verlaufenden Teile der AF-Kurven, praktisch also der gesamte Verlauf der Singulettlinien, sowie der Abfall der Triplettlinien werden hingegen wenig beeinflußt. Eine dennoch angebrachte Korrektur würde 5% ausmachen.

Die Ordinaten der AF der Linien eines Gases wurden auf das kontinuierliche Spektrum einer geeichten Wolframbandlampe bezogen und waren somit untereinander vergleichbar. Die Energieverteilungskurve der Lampe wurde nach dem Wienschen Gesetz berechnet. Das nach kleineren Wellenlängen steigende Emissionsvermögen des Wolframs und die Dispersion des Spektrographen wurden berücksichtigt. Die korrigierte Energieverteilungskurve fiel nach kürzeren Wellenlängen wesentlich steiler ab als die unkorrigierte.

Aus diesen Messungen ergab sich u. a. auch das Intensitätsverhältnis des sichtbaren Hg-Tripletts (5461, 4358, 4047). In Tabelle 1 sind die Mittelwerte aus fünf Meßreihen mit Spannungen von 9 bis 300 Volt aufgeführt.

---

[1]) H. Massey u. C. Mohr, Proc. Roy. Soc. London (A) **132**, 605, 1931.
[2]) W. Michels, Phys. Rev. **36**, 1362, 1930.

Als Mittel aus allen Spannungen wurde das Verhältnis 71,8 : 100 : 40,4 gefunden, dem ein theoretischer Wert von 66 : 100 : 46 gegenübersteht.

Tabelle 1.

Intensitätsverhältnis des sichtbaren Hg-*Tripletts.*

Spannung Volt	5461	4358	4047
9	82,5	100	47
9,5	80,5	100	46
13	71,25	100	43
20	71	100	41
25	71	100	39,5
30	70	100	39,1
35	69,5	100	39
40	69	100	38
45	71	100	40
75	68,5	100	37,5
150	68	100	37
300	69	100	38
Mittelwert	71,8	100	40,4

Die relativen Intensitäten ermöglichten bisher nur einen Vergleich der einzelnen Spektrallinien desselben Gases. Um das Intensitätsverhältnis von Linien verschiedener Gase zu erhalten, mußten die Intensitäten zweier Linien eines Gasgemisches bekannter Zusammensetzung verglichen werden.

In dieser Arbeit wurden zum Intensitätsvergleich die He-Linie 4387 und die Hg-Linie 4358 herangezogen. Wenn der Heliumdruck 0,0177 mm und der Dampfdruck des Quecksilbers 0,0007 mm (13,5° C) betrug, gaben diese benachbarten, im guten Empfindlichkeitsbereich der photographischen Platte gelegenen Linien eine Schwärzung von gleicher Größenordnung. Die Intensitäten wurden auf das korrigierte Spektrum einer Wolframbandlampe bezogen und auf gleichen Dampfdruck umgerechnet. Die so erhaltenen Intensitätsverhältnisse würden mit dem Verhältnis der Lichtausbeute identisch sein, wenn die beiden Gase gleichen Atomradius hätten. Nun beträgt der Halbmesser des Quecksilberatoms $1{,}8 \cdot 10^{-8}$ cm, der des Heliumatoms $0{,}96 \cdot 10^{-8}$ cm. Wir können die Lichtausbeute der beiden Linien also nur vergleichen, wenn ihre auf gleichen Druck bezogenen Intensitäten auf gleichen Wirkungsquerschnitt umgerechnet werden. Aus einer Arbeit von W. Hanle und W. Schaffernicht[1]) ist uns die absolute Ausbeute der Quecksilberlinie 4358 Å bei 60 Volt Anregungsspannung in

[1]) W. Hanle u. W. Schaffernicht, Ann. d. Phys. **6**, 906, 1930.

Prozenten der gaskinetischen Stöße bekannt. Wir können demnach unsere relativen Intensitäten sofort auf absolute Ausbeute umrechnen, so daß sich jetzt auch Spektrallinien von verschiedenen Elementen untereinander vergleichen lassen.

Im folgenden soll diese Umrechnung auf absolute Lichtausbeute an einem Beispiel erläutert werden. In einem Helium-Quecksilbergemisch (He = 0,0177 mm und Hg = 0,0007 mm Druck) verhalten sich die Intensitäten der Heliumlinie 4387 Å und der Quecksilberlinie 4358 Å bei 60 Volt Beschleunigungsspannung folgendermaßen:

Hg 4358 : He 4387
= 1,000 : 0,346.

Auf gleichen Gasdruck umgerechnet, lautet das Intensitätsverhältnis:

Hg 4358 : He 4387
= 1428,57 : 19,5.

Es verhalten sich die Wirkungsquerschnitte nach den oben angegebenen Daten für die Atomradien wie folgt:

Hg : He = 3,24 : 0,9296.

Dividieren wir die auf gleichen Gasdruck bezogenen Intensitäten durch

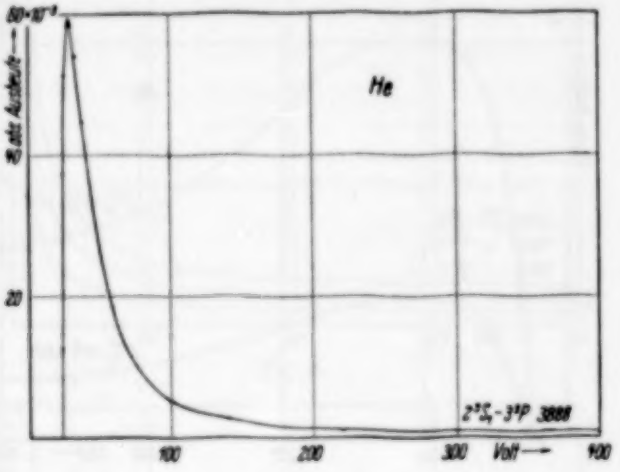


Fig. 2.

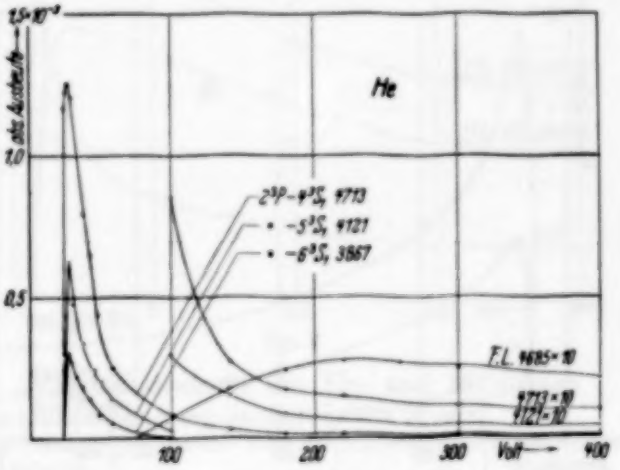


Fig. 3.

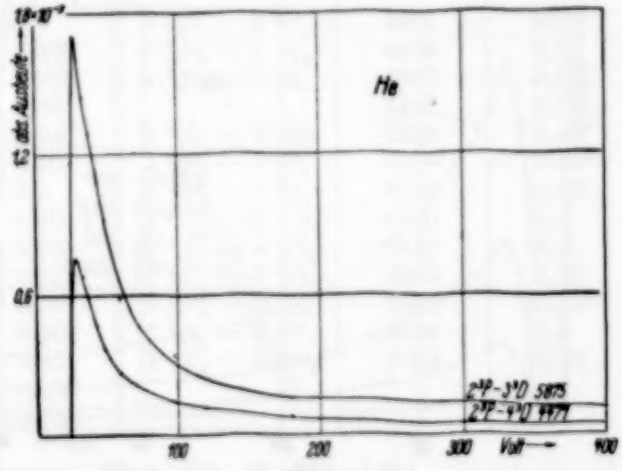


Fig. 4.

ihre Wirkungsquerschnitte, so erhält man die wirklichen Anteile, mit denen die einzelnen Gase an der Lichtausbeute beteiligt sind. Das Verhältnis der absoluten Ausbeuten ist also:

$$\text{Hg} : \text{He} = 440{,}9 : 21{,}2.$$

Setzt man für die Hg-Linie 4358 Å den von **W. Hanle** und **W. Schaffernicht** bestimmten Wert $8{,}1\,^0/_{00}$ ein, so erhalten wir folgende absolute Ausbeuten:

$$\text{Hg } 4358\text{ Å} = 8{,}10\,^0/_{00}$$
$$\text{He } 4387\text{ Å} = 0{,}39\,^0/_{00}.$$

In Tabelle 2 werden die absoluten Ausbeuten von 16 Helium- und 13 Quecksilberlinien bei 60 Volt Anregungsspannung, in den Fig. 2 bis 12 die AF-Kurven dieser Linien nach Serien angeordnet aufgeführt. Die Kurven sind im Maßstab der absoluten Ausbeute gezeichnet, so daß alle Linien für jede beliebige Spannung vergleichbar sind.

Im Verhältnis zu den Bogenlinien kommt die Heliumfunkenlinie 4686 Å ziemlich schwach heraus. Große Intensität kann auch nicht erwartet werden, da die Linie einem hohen Term ange-

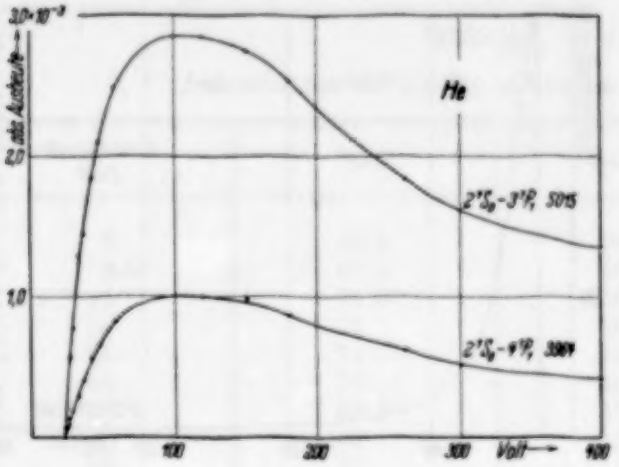


Fig. 5.

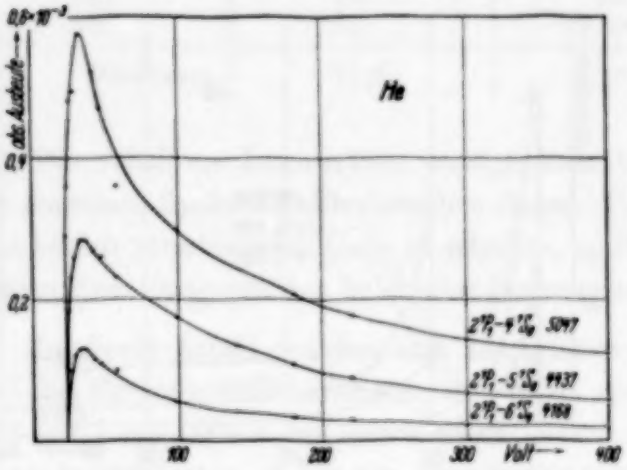


Fig. 6.

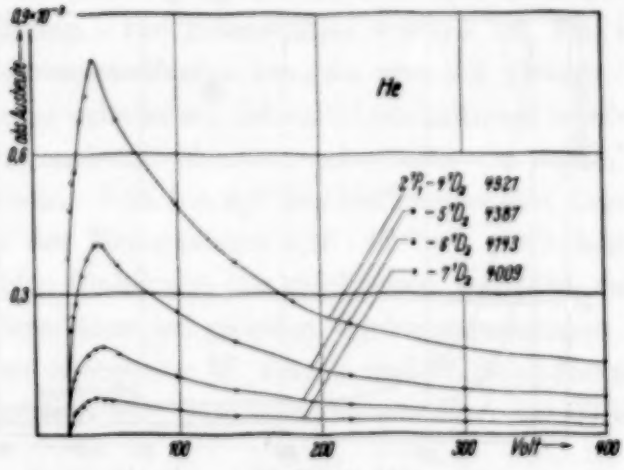


Fig. 7.

hört, und Linien von hohen Termen in bezug auf ihre niedrigeren Glieder geringere Intensität besitzen. Der Hauptgrund wird aber darin liegen, daß die Linie vom ionisierten Heliumatom herrührt, demzufolge das zweite Elektron sehr stark gebunden ist. Nach Kallmann und Rosen[1]) beträgt der Wirkungsquerschnitt der Ionisierung bei der Elektronengeschwindigkeit, die der normalen Ausbeute entspricht, nur etwa 5% des gaskinetischen Querschnittes der Anregung. Nehmen wir nun für die absolute Ausbeute dieser Funkenlinie den Wert $1^0/_{00}$

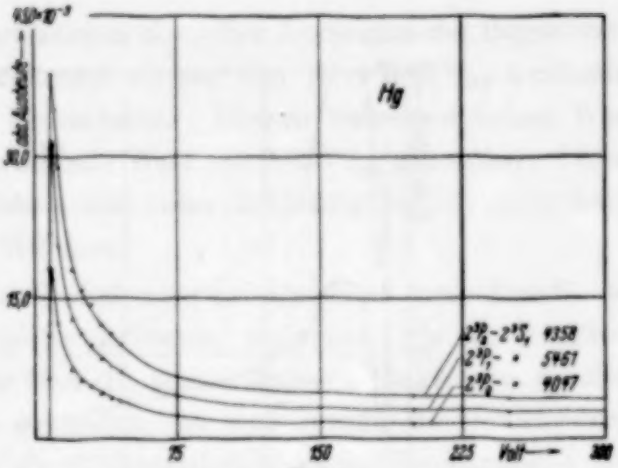


Fig. 8.

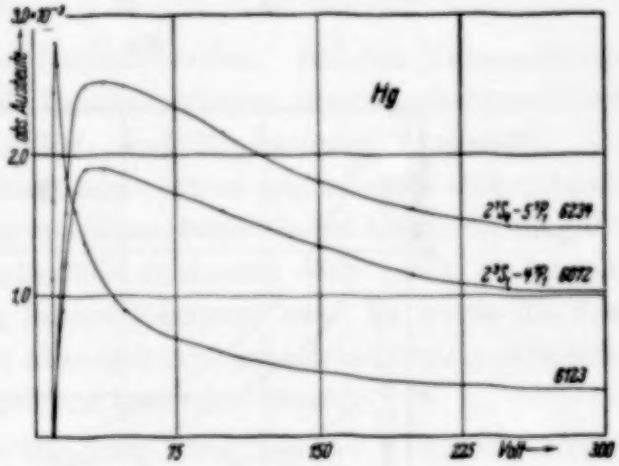


Fig. 9.

Tabelle 2. Bestimmung der absoluten Ausbeute von He- *und* Hg-*Linien bei* 60 Volt *Beschleunigungsspannung (unkorrigierte Werte).*

Termbezeichnung	Helium	Ausbeute $^0/_{00}$	Termbezeichnung	Quecksilber	Ausbeute $^0/_{00}$
$2\,^3S_1 - 3\,^3P$	3888	17,4	$2\,^3P_1 - 2\,^3S_1$	5461	5,6
$2\,^3P - 4\,^3S_1$	4713	0,235	$2\,^3P_2 - 2\,^3S_1$	4358	8,1
$2\,^3P - 5\,^3S_1$	4121	0,135	$2\,^3P_0 - 2\,^3S_1$	4047	3,1
$2\,^3P - 6\,^3S_1$	3867	0,05	—	6123	0,79
$2\,^3P - 3\,^3D$	5875	0,64	$2\,^1S_0 - 5\,^1P_1$	6234	2,43
$2\,^3P - 4\,^3D$	4471	0,26	$2\,^1P_1 - 3\,^1S_0$	4916	2,02
$2\,^1S_0 - 3\,^1P_1$	5015	2,5	$2\,^1P_1 - 4\,^1S_0$	4108	0,93
$2\,^1S_0 - 4\,^1P_1$	3964	0,85	$2\,^1P_1 - 3\,^1D_2$	5790	9,1
$2\,^1P_1 - 4\,^1S_0$	5047	0,40	$2\,^1P_1 - 4\,^1D_2$	4347	6,4
$2\,^1P_1 - 5\,^1S_0$	4437	0,227	$2\,^1P_1 - 5\,^1D_2$	3906	3,25
$2\,^1P_1 - 6\,^1S_0$	4168	0.09	$2\,^3P_1 - 2\,^1S_0$	4077	5,55
$2\,^1P_1 - 4\,^1D_2$	4921	0,656	$2\,^3S_1 - 4\,^1P_1$	6072	1,8
$2\,^1P_1 - 5\,^1D_2$	4387	0,35	$2\,^1P_1 - 3\,^3D_2$	5769	5,74
$2\,^1P_1 - 6\,^1D_2$	4143	0,168			
$2\,^1P_1 - 7\,^1D_2$	4009	0,068			

[1]) H. Kallmann u. B. Rosen, Phys. ZS. **32**, 521, 1931.

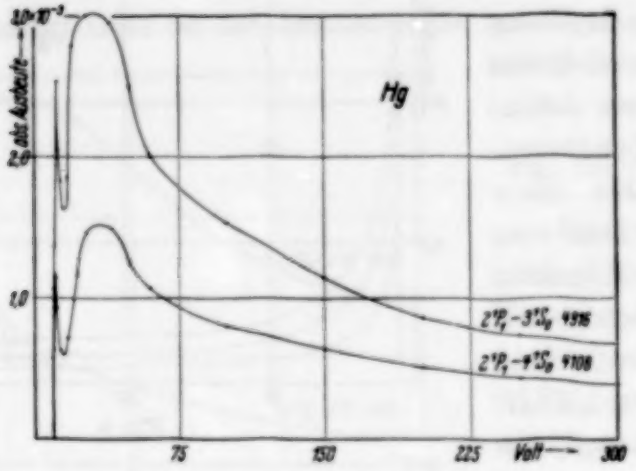


Fig. 10.

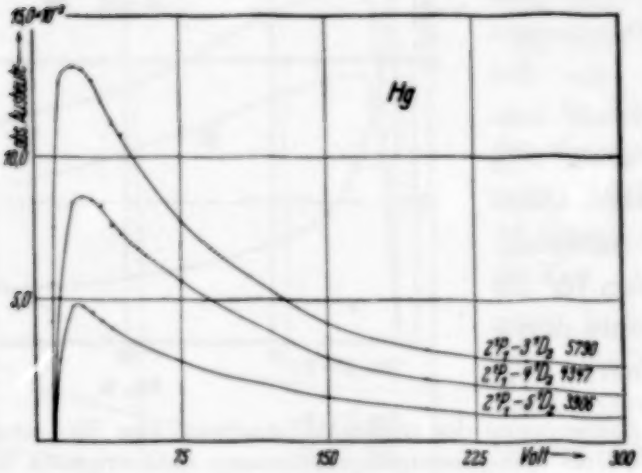


Fig. 11.

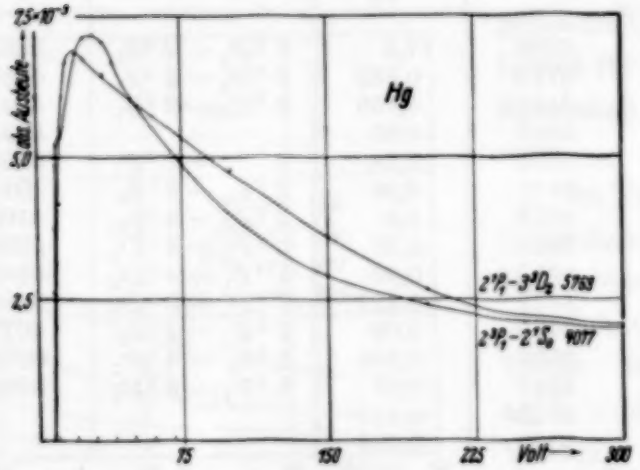


Fig. 12.

an, entsprechend den hier gemessenen absoluten Ausbeuten der Bogenlinien von mittleren Niveaus, so kommen wir auf den Wert $0{,}05\,^0/_{00}$ Ausbeute, bezogen auf gaskinetischen Querschnitt. Diesem wahrscheinlichen Wert von $0{,}05\,^0/_{00}$ steht ein hier gefundener Wetr von $0{,}028\,^0/_{00}$ gegenüber. Dieser überraschend kleine Wert findet also seine Erklärung in den besonderen Anregungsbedingungen des Heliums.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei Cadmium und Zink[1]), wo einige Funkenlinien die gleiche Ausbeute aufweisen wie die stärksten Bogenlinien. In diesem Falle sind die beiden äußeren Elektronen ziemlich leicht an den Atomrumpf gebunden, so daß sowohl die Ionisierungswahrscheinlichkeit als auch die Wahrscheinlichkeit der Ionisierung + Anregung bedeutend größer ist.

Anregungsfunktionen von Stickstoffbanden. Bei den Untersuchungen der AF von Helium- und Quecksilberlinien wurden charakteristische Unterschiede zwischen Singulett- und Triplettlinien festgestellt. Die Triplettlinien der untersuchten Atomspektren zeigten einen steilen Anstieg bis zum Intensitätsmaximum und einen ebenso steilen Abfall; die Singulettlinien und die Helium-Funkenlinie zeichneten sich durch ein ziemlich spätes und verhältnismäßig flaches Maximum aus. Es wurde die Frage aufgeworfen, ob die bei den Atomspektren gefundenen Gesetzmäßigkeiten sich auch auf die Molekülspektren anwenden lassen.

Daß die Intensität der Bandenspektren von der Voltgeschwindigkeit der stoßenden Elektronen abhängt, hat schon R. Seeliger[2]) für Stickstoff und Kohlendioxyd nachgewiesen. Er konnte mit seinen mehr qualitativen Messungen feststellen, daß die zweite positive Stickstoffgruppe durch Elektronen kleiner Voltgeschwindigkeit sehr stark angeregt wird, dagegen die erste negative Gruppe weit mehr durch Elektronen höherer Voltgeschwindigkeit. A. E. Lindh[3]) regte die negative Stickstoffbande bei 3914 Å durch Elektronenstoß bei 0,1 mm Gasdruck an und fand eine AF mit drei Maxima. Da er seine Messungen als erste orientierende bezeichnet, läßt er eine Deutung dieser drei Maxima offen. Er hält es auch für wahrscheinlich, daß seine benutzte Apparatur für Messungen dieser Art nicht geeignet ist, da vermutlich im oberen Teil des Beobachtungsrohres sekundäre Effekte auftreten, z. B. Reflexion der Elektronen an den Wänden des Auffangzylinders.

---

[1]) K. Larché, ZS. f. Phys. **67**, 440, 1931.
[2]) R. Seeliger, Phys. ZS. **16**, 55, 1916.
[3]) A. E. Lindh, ZS. f. Phys. **67**, 67, 1931.

Die vorliegenden AF-Bestimmungen wurden mit demselben Elektronenstoßrohr ausgeführt, wie es zur Messung der AF-Kurven von Atomlinien benutzt wurde. Der Gasdruck des Stickstoffs betrug 0,003 mm, der Elektronenstrom wurde auf 1,0 mA/cm² konstant gehalten. Die Belichtungszeit dauerte 10 bis 20 Minuten für jede Aufnahme. Der sehr niedrige Druck verhinderte, daß ein Elektron auf seinem Wege durch das Rohr mehrmals stoßen konnte; denn dem Stickstoffdruck von 0,003 mm entspricht eine freie Weglänge von 5 cm. Der Weg, den ein Elektron von der Glühkathode bis zum Auffangkäfig zurücklegen mußte, betrug 1,6 cm, also nur ein Drittel der freien Weglänge.

Die Fig. 13 und 14 zeigen die Stickstoffaufnahmen, und zwar gibt Fig. 13 die Banden der zweiten positiven Gruppe, mit einer maximalen Schwärzung bei kleinen Voltgeschwindigkeiten, Fig. 14 die Banden der ersten negativen Gruppe wieder, die bei höheren Spannungen maximal geschwärzt ist. Die übrigen Linien gehören dem Quecksilberspektrum an.

Die Bandenköpfe wurden photometriert und die Intensität als Funktion der Elektronengeschwindigkeit aufgetragen (Fig. 15). Der Bandenkopf bei 4000 Å, der zur zweiten positiven Gruppe gehört, zeigt eine AF, die typisch für Triplettlinien eines Atoms ist. Der Bandenkopf bei 4270 Å aus der ersten negativen Gruppe gibt eine AF, welche der einer Atomfunkenlinie sehr ähnlich sieht.

Diese äußere Ähnlichkeit hat eine tiefere Bedeutung. Die zweite positive Gruppe wird dem neutralen Stickstoffmolekül zugeschrieben und hat nach dem Termschema Triplettcharakter. Es besteht also ein Zusammenhang zwischen Anregungsfunktionsform und Termübergang, wie er bei Atomspektren stets vorliegt. Entsprechendes kann man über die erste negative Gruppe aussagen. Diese gehört dem Stickstoffmolekülion an und gibt eine AF, die mit der einer Atomfunkenlinie in guter Übereinstimmung steht. Danach ist wohl die Annahme berechtigt, aus der Form der AF Rückschlüsse auf den inneren Aufbau des ganzen Bandensystems zu ziehen.

Es müssen jedoch noch einige Schwierigkeiten erwähnt werden, die mit dem vorliegenden Beobachtungsmaterial nicht vollständig beseitigt werden konnten. Wenn wir oben die AF des Bandenkopfes gemessen haben, geschah dieses unter der Voraussetzung, daß sich die Rotationslinien dem Stoß gegenüber gleich verhalten; anderenfalls hätte die AF jeder einzelnen Rotationslinie aufgenommen werden müssen. Es stellte sich ferner heraus, daß die AF-Maxima der einzelnen, zu einer Gruppe gehörigen Bandenköpfe bei ungefähr gleichen Voltgeschwindigkeiten liegen. Dies zeigt, daß die

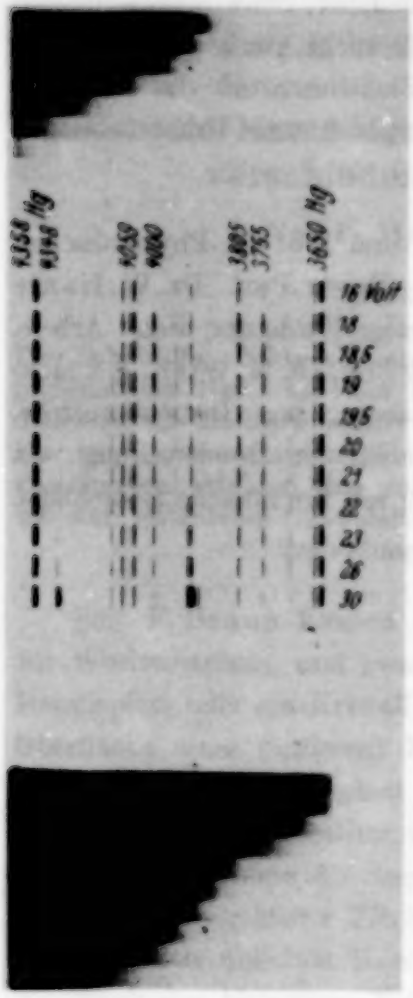


Fig. 13. N_2-Banden.

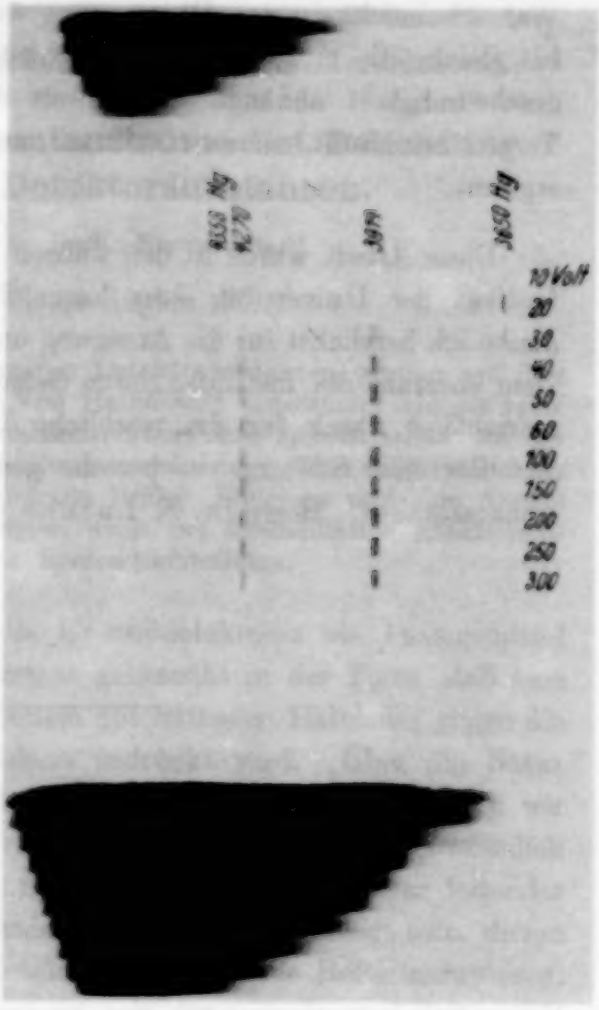


Fig. 14. N_2^+-Banden.

Aufnahmen einiger Bandenköpfe von N_2- bzw. N_2^+-Banden bei verschiedenen Geschwindigkeiten der anregenden Elektronen.

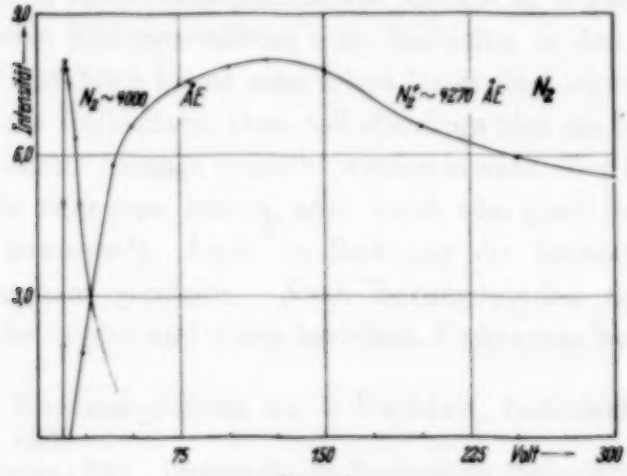


Fig. 15.

Wahrscheinlichkeit der Übertragung verschiedener Schwingungsquanten bei gleichzeitigem Elektronensprung jedenfalls nicht stark von der Voltgeschwindigkeit abhängt. Inwieweit der Elektronenstoß die einzelnen Terme beeinflußt, müssen weitere und ausgedehntere Untersuchungen ergeben.

Diese Arbeit wurde in den Jahren 1930 und 1931 im Physikalischen Institut der Universität Jena ausgeführt. Herrn Prof. Dr. W. Hanle danke ich herzlichst für die Anregung und stetige Förderung dieser Arbeit. Dem Vorstand des Instituts, Herrn Geheimrat Prof. Dr. M. Wien, gilt mein aufrichtiger Dank für die reichliche Überlassung von Institutsmitteln. Der Carl Zeiss-Stiftung sei bestens gedankt für die Bereitstellung von Apparateteilen. Herrn Dr. K. Larché danke ich für manche Ratschläge.

(Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium des Siemenskonzerns.)

Über die Natur der Spontanströme bei Belichtung verschiedener Detektorsubstanzen.

Von **F. Waibel** in Berlin-Siemensstadt.

(Eingegangen am 18. August 1932.)

Die Belichtungseffekte an engbegrenzten Detektorkontakten werden auf ihre physikalische Natur an einer Reihe von Halbleitern untersucht und als reine *Thermoeffekte* nachgewiesen. Sperrschichtphotoeffekte spielen selbst bei bekannten Sperrschichtmaterialien wie Kupferoxydul und Selen beim Belichten von Spitzenkontakten eine untergeordnete Rolle. Bleiglanz und eine Anzahl weiterer gutleitender Halbleiter zeigten auch bei flächenhafter Elektronenausbildung keine Sperrschichteffekte.

Seit F. Braun kennen wir die Kristalldetektoren als Anzeigemittel für Wechselströme, und zwar meistens gebraucht in der Form, daß eine Metallspitze oder ein Kristall aus einem gut leitenden Halbleiter gegen die Oberfläche eines (anderen) Halbleiters gedrückt wird. Über die Natur der unipolaren Leitfähigkeit solcher engbegrenzten Kontakte wissen wir heute noch nichts Bestimmtes, vielleicht deshalb, weil sich gewöhnlich verschiedene Effekte überlagern. Seit Bekanntwerden unipolar leitender Sperrschichten größerer Flächenausdehnung wird man geneigt sein, diesen auch bei den üblichen Kontaktdetektoren eine große Rolle zuzuweisen.

Nach der bisherigen Erfahrung ist mit der unipolaren Leitfähigkeit einer Sperrschicht eng verbunden ein lichtelektrischer Effekt: der spontan entstehende Sperrphotostrom. Man wird daher versucht sein, auch an Kontaktdetektoren solche lichtelektrischen Effekte zu erwarten, die einem primär ausgelösten Elektronenstrom vom Halbleiter in den Metallkontakt entsprechen. Tatsächlich kennt man schon lange die Lichtempfindlichkeit von Kontakten auf Halbleitern, ohne daß allerdings über die Natur derselben bisher eine bestimmte Aussage gemacht werden konnte. Der lichtelektrische Charakter wurde zwar stets betont, aber durch eine quantitative spektrale Messung nicht bewiesen[1]). Auch die Richtung der beobachteten Ströme findet man durchaus gesetzlos. Nach Bekanntwerden der Sperrphotoeffekte an Kupferoxydul und Selen berichtet Grützmacher[2]) über große

[1]) Vgl. die Zusammenstellung bei B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen, S. 275, 1928.

[2]) M. Grützmacher, Telegraph- u. Fernsprech-Technik 1930, S. 283.

Lichtempfindlichkeit von Detektorkontakten für weißes Licht, deren Trägheit noch Tonfrequenzen sehr gut folgt, und erklärt dieselbe als einen Sperrphotoeffekt.

Eigene Versuche, die vor etwa 2 Jahren im Rahmen eines systematischen Arbeitsprogramms der Siemenswerke an einer großen Reihe von Halbleitern angestellt wurden, führten zu der überraschenden Feststellung, daß gerade an den bekanntesten Detektormaterialien kein selektiver Sperrphotoeffekt durch spektrale Messungen nachweisbar ist. Dies trifft insbesondere zu für Bleiglanz, Pyrit und andere gut leitende Sulfide. Trotz der geringen Sperrwiderstände und der dementsprechend relativ ungünstigen Meßmöglichkeit wäre eine Quantenausbeute von etwa 0,1 % noch bemerkbar gewesen. Bei Kupferoxydul z. B. erhält man im Mittel etwa 30 % Quantenausbeute. Demgegenüber berichtete Rupp[1]) kürzlich von einem Sperrschichtphotoeffekt an Bleiglanz, der abweichend von allen bisher untersuchten Sperrschichtsubstanzen zwei besondere Merkmale zeige: 1. Die Photoelektronen gehen von der Sperrelektrode in den Bleiglanzkristall. Die Elektronen fließen im Sinne der von Dember[2]) gemachten Feststellungen stets in Richtung der Lichtstrahlen. 2. Der Sperrphotoeffekt zeigt zwei selektive Maxima, im Violett und im Ultrarot gelegen.

Nach den bisherigen Erfahrungen über die Sperrschichterscheinungen bleiben sowohl Stromrichtung wie der spektrale Verlauf bei Bleiglanz unverständlich. Zweifelnd an der Richtigkeit einer rein lichtelektrischen Deutung der Belichtungseffekte, die an derartigen Detektormaterialien von großer Leitfähigkeit festgestellt wurden, habe ich zunächst an Bleiglanz nochmals Untersuchungen über einen eventuellen Sperrschichtphotoeffekt durchgeführt. Die Zellen waren nach Art der Kupferoxydulvorderwandzellen mit dünner Goldhaut als Sperrelektrode hergestellt. Ein Photoeffekt konnte, spektral im Gebiet von 0,4 bis 2,5 μ durchmessen, nicht festgestellt werden. Es wurden dann Detektoren mit Spitzenkontakt auf ihre Lichtempfindlichkeit untersucht, zunächst eingehend an Bleiglanz, dann aber anschließend an einer großen Reihe anderer Halbleiter, unter anderem auch an solchen wie Kupferoxydul und Selen, an denen Sperrschichteffekte stets leicht erhalten werden. Als Metallkontakt wurde stets benutzt eine schmale Neusilberfeder bzw. ein Stahldraht. Bei sämtlichen Detektoren mit Spitzenkontakten war ein selektiver Spontaneffekt als Folge von Lichtintensitäten, wie sie bei spektralen Messungen auftreten, nicht

[1]) E. Rupp, ZS. f. Phys. **76**, 597, 1932.
[2]) H. Dember, Phys. ZS. **32**, 856, 1931.

feststellbar. Um die Beobachtungsgrenze weiterzutreiben, wurden die Kontakte mit gefiltertem und ungefiltertem weißen Licht bestrahlt. Teilweise wurde die ganze Halbleiterfläche gleichmäßig beleuchtet mit variabler Beleuchtungsstärke zwischen 100 und 20000 Lux, dann aber wurde die Kristallfläche samt Kontakt mittels einer lichtstarken verkleinerten Abbildung einer 100 Watt-Wolframwendel punktweise abgetastet. Ein Teil der untersuchten Halbleiter sowie die Zahlenergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 1.

Thermokräfte und Belichtungsspannungen gegen Neusilber.

Material	Thermokraft pro °C in 10^{-4} V	Belichtungsspannung in 10^{-4} V	Innerer Widerstand in Ohm
Molybdänglanz MoS_2	— 7,5	— 34	1 000
Bleiglanz PbS	— 2,1	— 57	135
Pyrit FeS_2	— 1,8	— 41	180
Markasit $FeS_{2\,rhomb.}$	—	— 40	770
Ilmenit $(FeTi)_2O_3$	—	— 39	500
Wismut	— 0,55	—	—
Eisen	+ 0,28	+ 1,0	0,01
Antimon	+ 0,45	—	—
Roteisenerz Fe_2O_3	+	4,1	50 000
Kupfersulfür $Cu_2S_{geschm.}$	+ 0,54	+ 10	40
Silicium, technisch	+ 2,2	+ 14	230
Bleisulfid $PbS_{Pille\,1}$	+	+ 60	1 000
Bleisulfid $PbS_{Pille\,2}$	+	+ 57	100
Bleisulfid $PbS_{Pille\,3}$	+	+ 60	50
Selen	+	+ 12	9 000
Tellur	+	+ 45	60
$Kupferoxydul_{getemp.}$	+ 15	+ 110	16 600
$Kupferoxydul_{norm.}$	+ 15	+ 116	330 000
$Kupferoxydul_{norm.}$	+ 15	+ 66	600 000

Vorzeichenerklärung: + Richtung heißt:

1. An der erwärmten Lötstelle fließt der Strom von Neusilber zum Halbleiter.

2. Am belichteten Detektorkontakt fließt der Strom von der Neusilberfeder in den Halbleiter.

Die Versuche ergaben zweifelsfrei den praktisch rein *thermoelektrischen* Charakter der an sämtlichen Detektorkontakten mit Neusilberfeder festgestellten Belichtungseffekte. Ein eventuell unterlagerter lichtelektrischer Anteil muß um mehrere Größenordnungen kleiner sein als der beobachtete Thermoeffekt. Auf folgende Kennzeichen für die Thermonatur des Vorgangs sei besonders hingewiesen:

1. Belichtet man eine als Vorderwandzelle mit Goldbelag hergestellte Bleiglanzplatte mit gleichmäßiger Strahlungsdichte, so ist der auftretende Kurzschlußstrom nur abhängig von der Art und der Zahl der auf den Goldbelag drückenden Zuleitungsfedern. Er ist unabhängig von der Größe der außerhalb der Kontaktstelle belichteten Goldfläche und bleibt auch dann praktisch unverändert, wenn man die ganze Goldfläche mit schwarzem Papier abdeckt. Der Strom bzw. die Spannung hängt nur davon ab, wie eng das Papier auf den Federn aufliegt. Bei enganliegendem Papier ist der Belichtungseffekt trotz der vollkommenen Verdunkelung größer als bei Belichtung der blanken Federn.

2. Bei Bleiglanz und einer großen Zahl von Halbleitern guter Leitfähigkeit, an denen Sperrschichten bisher nicht oder nur mit geringem Widerstand feststellbar waren, ist der Belichtungseffekt, im Gegensatz zum Kupferoxydul und Selen, davon unabhängig, ob auf den Halbleiter eine durchscheinende metallische Elektrode aufgebracht wird oder nicht.

3. Richtet man gegen die Zellenfläche beim Belichten einen Luftstrom von Zimmertemperatur, so sinkt Spannung oder Strom sofort auf Null zurück und kann sogar negative Werte annehmen. Kühlt man die belichtete Seite ab, so dreht sich die Richtung um, ebenso, wenn man statt dessen die Halbleiterplatte an ihrer verdunkelten Seite erwärmt. Annähern eines erwärmten Körpers an die Vorderseite der Zelle bzw. an die Federn erzeugt größere Spannungen als die durch Belichten auftretenden, im krassen Gegensatz zu den wirklichen Sperrphotoeffekten.

4. Tastet man die Kristallfläche mit dem verkleinerten Bild einer Wolframwendel punktweise ab, so ist die Kristallfläche auch in nächster Nähe des Kontaktes ziemlich unempfindlich. Belichtet man dagegen die Kontaktfeder, so ist die auftretende Belichtungsspannung um Größenordnungen größer; sie sinkt in dem Maße, wie man das Bild von der Feder abgleiten läßt.

5. Eine geschwärzte Kontaktfeder gibt ungefähr das Doppelte der Belichtungsspannung. Deckt man die Kristallfläche oder auch die Feder mit enganliegendem schwarzen Papier ab, so bleiben die Belichtungseffekte fast ungemindert bestehen. Beim Belichten der Kristallfläche hängt die Richtung und die Größe der Belichtungsspannung von der Entfernung vom Kontakt ab. In allernächster Nähe hat die Spannung dieselbe Richtung wie beim Belichten der Feder selbst, nur ist sie um ein bis zwei Größenordnungen kleiner. In größerer Entfernung, z. B. 3 mm, kann sich die Richtung umdrehen. Da dieser umgekehrte Effekt beim Belegen der Be-

lichtungsstelle mit schwarzem Papier nicht verschwindet, kann behauptet werden, daß auch der Effekt an den entfernten Stellen nicht selektiv ist; wahrscheinlich handelt es sich um einen Wärmeeffekt am rückseitigen Kontakt.

6. Bei allen untersuchten Halbleitern hängen die auftretenden Belichtungsspannungen der Richtung und Größe nach eng zusammen mit der Thermokraft. Ist die Thermospannung gegen das verwendete Neusilber negativ, so ist es auch die Belichtungsspannung, und umgekehrt. Auch die Größe des Belichtungseffektes läuft gut parallel dem Thermoeffekt. Als Beispiel aus der Tabelle sei verwiesen auf Bleiglanz und Pyrit, die am Anfang der Thermoreihe, und Tellur und Kupferoxydul[1]), die am anderen Ende der Thermoreihe stehen. Dementsprechend haben wir auch entgegengesetzt gerichtete Belichtungseffekte.

7. Der Belichtungseffekt am Detektorkontakt zeigt eine beachtliche Konstanz der *Spannung* bei ein und demselben Material trotz der verschiedensten spezifischen Widerstände. Z. B. beim Kupferoxydul erhält man, obwohl die Leitfähigkeiten um Größenordnungen verschieden sind, ungefähr dieselbe hohe Photospannung von etwa $^1/_{100}$ Volt, entsprechend der großen Thermokraft von etwa 1,5 mV pro Grad. Wäre ein Sperrphotoeffekt vorwiegend, so wären die Belichtungsspannungen proportional den Widerständen, dagegen die Kurzschlußströme konstant. Ein ähnliches Beispiel bietet Bleisulfid in Form von künstlich gepreßten und verschieden stark gesinterten Pillen und als natürliches Mineral. Das thermoelektrische Verhalten der Pillen und des Kristalls ist entgegengesetzt, dementsprechend sind auch die Belichtungseffekte dem Vorzeichen nach entgegengesetzt und, vielleicht zufällig, etwa gleich groß. Trotz der großen Verschiedenheit des spezifischen Widerstandes der Pillen je nach der Behandlung bleibt die Belichtungsspannung fast gleich groß.

Besonders aufschlußreich für die Untersuchung war das Standardmaterial Kupferoxydul. Infolge des hohen spezifischen Widerstandes hätte man an ihm einen lichtelektrischen Effekt am ehesten noch von einem Thermoeffekt abtrennen können, aber auch hier war es nicht möglich, infolge der Größe des Thermoeffektes einen Sperrphotoeffekt des Detektor-

---

[1]) Das ganze Verhalten der Cu_2O-Proben mit aufgedrücktem Neusilberkontakt zeigt, daß hier, im Gegensatz zu den üblichen Vorderwandzellen, die Bedingungen derartig liegen, daß der durch Strahlung erzeugte Thermoeffekt den Sperrschichtphotoeffekt weit überwiegt. Vgl. die weiteren Ausführungen unter 7.

kontaktes herauszuschälen. Bei den gut leitenden Halbleitern ist es nach diesem Verhalten des Kupferoxydulkontaktes dann wohl ganz ausgeschlossen, einen Sperrschichtphotostrom festzustellen, weil infolge der geringen Widerstände der Thermostrom noch weit mehr vorherrscht. Der von Rupp am Bleiglanz festgestellte Belichtungseffekt kann wohl kaum anders gedeutet werden als ein Thermostrom, herrührend von der Erwärmung der Zuführungskontakte beim Belichten. Mithin dürften auch die dort an Bleiglanz festgestellten magnetischen Effekte sich auf einen reinen Leitungsstrom und nicht auf lichtelektrisch losgelöste primäre Elektronen beziehen. Beim Kontakt Bleiglanz-Neusilber geht der Thermostrom vom Bleiglanz zum Neusilber, wie es auch bei den Versuchen von Rupp der Fall war. Beim Kontakt Kupferoxydul-Neusilber ist die Thermokraft umgekehrt; hier bedarf es also besonderer Aufmerksamkeit, um einen durch Bestrahlung erzeugten Thermoeffekt nicht mit einem Sperrphotoeffekt, der dieselbe Richtung hat, zu verwechseln. Zur Kontrolle der thermoelektrischen Erklärung der mit der Neusilberfeder an Halbleitern beobachteten Bestrahlungseffekte wurde noch derselbe Neusilberkontakt gegen eine blank geschabte Eisenscheibe untersucht. Auch hier tritt ein merklicher Thermoeffekt auf, dessen Energieleistung E^2/w sogar größer ist als bei den untersuchten Halbleiterkontakten unter denselben Umständen.

Ein Sperrphotoeffekt an belichteten Spitzenkontakten ist nach den Erfahrungen an Kupferoxydul auch rein rechnerisch nicht zu erwarten. Man kann unter Berücksichtigung der Elektronenhaftlänge[1]) und der optischen Absorptionstiefe leicht überschlagen, daß die wirksame belichtete Fläche eines Spitzenkontaktes um Größenordnungen zu klein ist, als daß ein gegenüber dem Thermostrom nennenswerter Photostrom auftreten könnte. Man wird hiernach wohl annehmen können, daß auch bei den meisten früheren Beobachtungen an Halbleitern, wo spontane Spannungen durch Belichtung festgestellt wurden, ohne daß flächenhaft ausgebildete Sperrelektroden verwendet wurden, der Effekt auf eine Thermokraft zurückzuführen ist.

Erscheinen somit die Belichtungseffekte an Spitzenkontakten im wesentlichen geklärt, so wird andererseits die Ursache für das Nichtauftreten von Sperrphotoströmen an gewissen[2]) Detektormaterialien mit ausgedehnter durchsichtiger Sperrelektrode, z. B. Bleiglanz, noch eingehender

---

[1]) W. Schottky, Vortrag Phys.-Tag, Bad Elster. Phys. ZS. **32**, 833, 1931.

[2]) Eine Zusammenstellung der Halbleiter, an denen echte Sperrphotoeffekte beobachtet wurden, soll an anderer Stelle gegeben werden.

Diskussionen bedürfen. Vielleicht spielt hier der fast metallische Charakter des PbS eine Rolle, und die Unmeßbarkeit der Sperrschichtphotoströme an PbS beruht auf derselben Ursache, die bei der Cu_2O-Metallzelle den Spontanphotostrom in Richtung Metall—Halbleiter unterdrückt.

Um Mißverständnissen vorzubeugen, möchte ich zum Schluß noch darauf hinweisen, daß die geschilderten Versuche nicht im Sinne einer thermoelektrischen Deutung der Detektorwirkung selbst auszuwerten sind. Wenn auch vielleicht für manche Effekte bei schwachen Wechselspannungen und für Anomalien bei Variation des Kontaktdruckes usw. thermoelektrische Phänomene mit heranzuziehen sind, so scheint doch für das Gros der an Detektoren mit Spitzenkontakt beobachteten Erscheinungen die rein thermoelektrische Deutung durch vielfache Versuche hinreichend widerlegt.

Quantitative Untersuchungen zur Reibungselektrizität[1]).

Von **E. Hess** in Halle.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 17. August 1932.)

Es werden Versuche über Elektrizitätserregung zwischen festen Dielektricis beschrieben, bei denen nach Möglichkeit die Undefiniertheit der gegenseitigen Berührungsfläche durch Ersetzen der Reibung durch ein gleitungsfreies Aneinanderpressen mit genau definiertem Druck und berechenbarer Druckfläche vermieden wurde. Wie schon von anderen Autoren vermutet, zeigt sich die Flächendichte der Aufladung, die nach der Trennung der sich berührenden Stoffe entsteht, in weitem Maße unabhängig vom aufgewendeten Kontaktdruck. Infolge der Verbesserung der Versuchsbedingungen und Steigerung der Meßgenauigkeit konnte dies mit größerer Exaktheit nachgeprüft werden. Das Maximum der Ladungsdichte lag etwa eine Zehnerpotenz höher, als sonst beobachtet.

Einführung. Untersuchungen über reibungselektrische Erscheinungen leiden fast immer an mangelnder Exaktheit in der Definition der auftretenden Berührungsflächen. Der Reibungsvorgang selbst ist schon ein so unübersichtlicher Prozeß, daß die Aussicht, quantitative Meßergebnisse zu erzielen, ziemlich gering ist. Trotzdem gelang es Riecke[2]) nachzuweisen, daß die Reibungsladung als proportional der geriebenen Fläche angesehen werden kann, was später von Richards[3]) mit genügender Genauigkeit bestätigt wurde. Schon Helmholtz[4]) hat die zu erwartende Größenordnung der maximalen Flächendichte der auftretenden Ladung abzuschätzen versucht.

Im folgenden sollen nun Versuche beschrieben werden, bei denen vor allem auf eine wohldefinierte Berührungsfläche zwischen zwei festen homogenen Dielektricis geachtet wurde. Damit schied von vornherein ein Aneinanderreiben der beiden Dielektrika zur Elektrizitätserregung aus. Statt dessen wurde eine reibungslose Berührung durch einfaches Aneinanderdrücken der beiden Dielektrika angewendet. Das eine Dielektrikum besaß eine ebene, das zweite eine kugelförmige Oberfläche. Der Radius der zwischen den beiden Stoffen entstehenden kreisrunden Druckfläche ließ sich dann nach einem Ansatz von H. Hertz[5]) als proportional der dritten Wurzel

---

[1]) Hallische Dissertation.
[2]) E. Riecke, Wied. Ann. **3**, 414, 1878.
[3]) H. F. Richards, Phys. Rev. **16**, 290, 1920; **22**, 122, 1923.
[4]) H. Helmholtz, Wied. Ann. **7**, 337, 1879.
[5]) H. Hertz, Ges. Werke I, Schriften verm. Inh., S. 155, 1895.

aus dem Druck p annehmen. p bedeutet hier die Kraft, mit der die beiden Stoffe zusammengepreßt wurden. Die Größe der Druckfläche war dann durch die Gleichung

$$F = p^{2/3} \cdot \pi \cdot k$$

gegeben. Mit wachsendem Kontaktdruck p stieg die nach der Trennung der beiden Dielektrika gemessene Aufladung in einem solchen Maße an, daß die aus den Kontaktflächen und Aufladungen berechneten Flächendichten für je ein Stoffpaar konstant blieben. Es ist dies eine Bestätigung einer Beobachtung, die schon Richards[1]) gemacht hatte, obgleich bei seinen Messungen durchaus nicht ein so eindeutiger Zusammenhang zwischen Berührungsdruck und Berührungsfläche gegeben war, wie bei den vorliegenden Messungen. Auch wurde durch das Konstantbleiben der Flächendichten die Richtigkeit der Rieckeschen Annahme (l. c.), welche auch von Richards[2]) bestätigt worden war, mit größerer Genauigkeit neuerdings bewiesen.

Versuchsanordnung. Bei umfangreichen Vorversuchsreihen in atmosphärischer Luft, die getrocknet wurde, um Feuchtigkeitsbeeinflussungen der sich berührenden Oberflächen möglichst auszuschließen, zeigte sich, daß die Versuche im Hochvakuum wiederholt werden mußten. Dann wurde nämlich die Anwesenheit von Ionen, die als Träger einer eventuellen Rückentladung dienen konnten, wie später noch ausführlicher begründet werden soll, weitgehend vermieden. Gleichzeitig wurde die Kontaktsicherheit durch stabilere und zweckmäßigere Ausführung der mechanischen Anordnung verbessert, was sich ebenfalls als notwendig herausgestellt hatte.

Zur Untersuchung gelangten Preßbernstein (Preußische Bernsteinwerke-Königsberg), Hartgummi, geschmolzener Quarz in Stabform (Heraeus-Hanau) und Glas (Schott & Gen.-Jena).

Die Deformierbarkeit des Bezugsdielektrikums durfte nur klein gegenüber der Deformierbarkeit der anderen Dielektrika sein, um eine dauernde Deformation bei längeren Versuchsreihen zu vermeiden. Darum wurde Quarz als einziges und dauerndes Bezugsdielektrikum gewählt. Die zu beschreibenden Untersuchungen wurden also zwischen Bernstein—Quarz, Hartgummi—Quarz und Schottglas—Quarz angestellt. Der Quarz bildete das Dielektrikum mit kugelförmiger Oberfläche, das sich mit bekanntem senkrechten Druck auf das zweite, feststehende, mit der Meßvorrichtung verbundene Dielektrikum mit ebener Oberfläche senkte.

---

[1]) H. F. Richards, Phys. Rev. **22**, 122, 1923.
[2]) H. F. Richards, ebenda.

Eine schematische Darstellung der nach diesen Gesichtspunkten entwickelten zweiten Apparatur zeigt Fig. 1. Hierin waren P_1 das bewegliche Dielektrikum, P_2 das feste auswechselbare Dielektrikum. P_1 war in einer Fassung W befestigt, die mit vier Rollen an zwei Schienen S Führung hatte. Dadurch war mit Sicherheit ein Verdrehen von W in horizontaler Richtung und ein „Kanten" vermieden. Die Fassung W hing mit einer Spiralzugfeder F an dem Stahlstab L. Die Fassung samt dem Dielektrikum hatte ein Gewicht von 100 g. Senkte man sie mit Hilfe des Stabes L bis zur Berührung der beiden Dielektrika und verkürzte dann durch weiteres Senken die durch das Gewicht der Fassung W ausgedehnte Feder z. B. auf die Hälfte ihrer Länge im ausgedehnten Zustand, so lastete jetzt P_1 mit einem senkrechten Druck von 50 g auf P_2 usw. So war der Kontaktdruck durch verschieden starkes Einsenken des Stabes L bis zu einem Berührungsdruck von 100 g regelbar. Eine

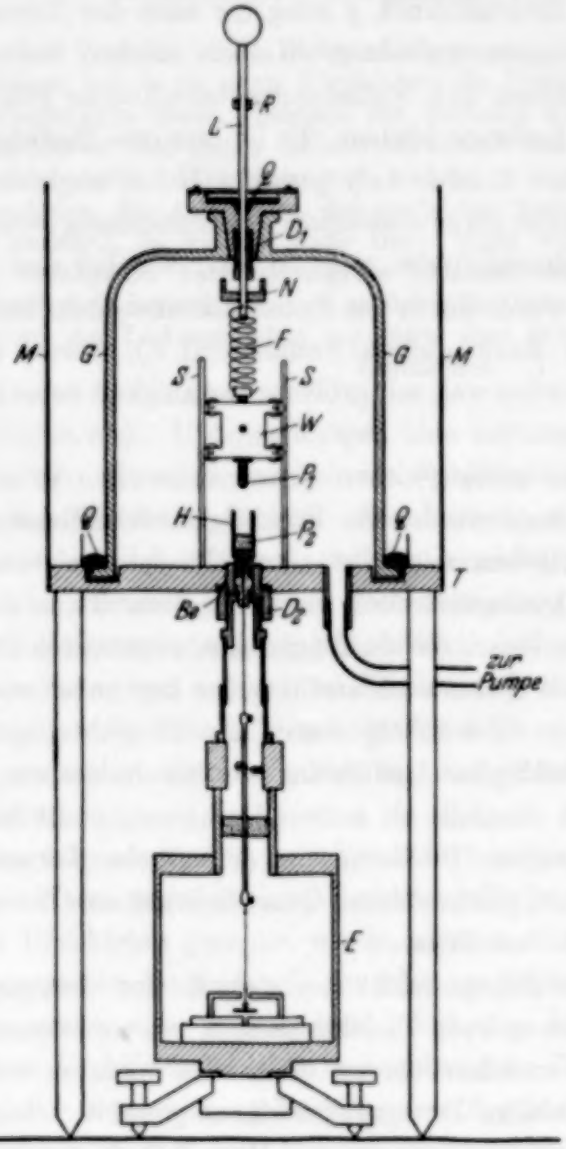


Fig. 1.

große Schwierigkeit bot die hochvakuumdichte Durchführung des Stabes L durch den Rezipienten G, da der Stab beweglich sein mußte. Die einfachste und zugleich beste Lösung schien, da Ramsayfett wegen der dabei auftretenden Fettdämpfe nicht zur Dichtung gebraucht werden sollte, der Gebrauch von Quecksilber als Dichtungsmittel. Eine eiserne

Dichtung D_1 saß mit ihrem konischen Teil, mit extra zähem Ramsayfett zur Hälfte gedichtet, in dem ebenfalls konisch ausgeschliffenen Tubus des Rezipienten G. Eine Erweiterung des Eisenkörpers der Dichtung nach oben nahm das Quecksilber Q auf. Die Stange L lief durch eine genaue Bohrung der Dichtung D_1. Um ein mögliches Durchtreten des Quecksilbers in das Hochvakuum zu verhindern, wurden außerdem einige Lederscheiben mit einer Verschraubung im Innern der Dichtung an die Stange L gepreßt. Diese Dichtung hielt vorzüglich bis zu einem Vakuum von $2 \cdot 10^{-3}$ mm Hg, nur war es nötig, wegen der Nachgiebigkeit des Leders, die Verschraubung gelegentlich einmal nachzuziehen. Zum Schutze gegen dennoch durchtretendes Quecksilber, ein Übelstand, der äußerst selten auftrat, diente der Auffangnapf N, der mit Sicherheit verhinderte, daß das in Tröpfchen austretende Quecksilber weiter in der Apparatur Schaden durch Amalgamieren anrichtete. Das Dielektrikum P_2 saß in einer Messinghülse H, die durch Gewinde auswechselbar war. Durch Influenz übertrug P_2 seine Ladung auf diese Hülse. Die in dem eisernen Teller T sitzende Dichtung D_2 nahm mit einer doppelten Verschraubung den zwischen Weichgummiringen eingespannten Bernsteinisolator Be auf. Eine durch seine Achse gehende eingekittete Durchführung, die nach oben ein Gewinde zum Aufschrauben der Hülsen H trug, führte nach unten, durch Messingrohr statisch geschützt, zum Flügelsystem eines vereinfachten Duantenelektrometers E[1]). Der Teller T selbst stand waagerecht justiert auf drei Füßen. Zum statischen Schutz gegen äußere elektrische Felder diente der Zinkblechmantel M. Der Rezipient G stand in einer ausgedrehten Nut des Tellers T, durch einen Weichgummiring mit darübergeschichtetem Quecksilber Q abgedichtet.

Die Einsenktiefe des Stabes L für verschiedene Kontaktdrucke wurde durch den Anschlag des Stellringes R auf zwischen R und dem Abschlußdeckel der Dichtung D angebrachte Lehren begrenzt.

Der beim Auseinanderziehen erzielbare Abstand von etwa 3 cm zwischen P_1 und P_2 erwies sich als genügend, um eine störende Rückwirkung der Aufladung von P_1 durch Influenz auf P_2 bei den beobachteten sehr kleinen Aufladungen auszuschließen.

Die ganze Apparatur, Rezipient und Elektrometer, stand auf einem schweren Unterbau, hergestellt aus einer mit Beton ausgefüllten Tonröhre von 450 mm Durchmesser, welche ihrerseits auf einer in dem sonst holz-

---

[1]) G. Hoffmann u. W. S. Pforte, Phys. ZS. **31**, 822, 1930; K. Engel u. W. S. Pforte, ebenda **32**, 81, 1931.

gedielten Fußboden eingelassenen Steinplatte ruhte. Diese Aufstellung erwies sich als ausreichend erschütterungsfrei.

Zum Auspumpen des Rezipienten G diente eine rotierende Gaede-Quecksilberpumpe, mit einer Ölvorpumpe. Für die Vakuumbestimmung war ein Mc Leod angeschlossen.

Wenn die Proben P_2 aus Bernstein oder Hartgummi bestanden, wurden sie so abgedreht, daß sie fest in die Hülsen H paßten und am Boden derselben mit etwas Schellacklösung befestigt. Die ebene Oberfläche war nach dem von Leiste[1]) angegebenen Verfahren poliert worden. Die Glasproben wurden von quadratischen Stäben abgesprengt, deren beide Enden von der Lieferfirma geschliffen und planpoliert waren. Nur diese Enden gelangten zur Verwendung. Sie wurden mit dünnen Messingblechstreifen in den Hülsen H festgeklemmt. Das eine, zu den Messungen verwendete Ende des Quarzstabes war im Sauerstoffgebläse mit Hilfe einer Drehvorrichtung genau drehrund geschmolzen.

Vor Beginn jeder Versuchsreihe wurden die Probestücke an der kontaktgebenden Oberfläche mit absolutem Alkohol, Bernstein mit chemisch reinem Benzin gereinigt und abgetrocknet. Die dabei entstehende Reibungsladung verschwand durch zehnstündiges Bestrahlen mit einem Radiumpräparat. Ein Bestrahlen zwischen den einzelnen Meßreihen in der Apparatur selbst, um die von der vorangegangenen Messung verbliebene Aufladung zu entfernen, hatte sich als unzweckmäßig erwiesen. Es stellten sich Störungen ein, wahrscheinlich wegen einer im Elektrometer E verbleibenden Restionisation. Es wurde daher vorgezogen, die Aufladung der vorangegangenen Meßreihe mit der Zeit abklingen zu lassen (was etwa 24 Stunden dauerte), ehe eine neue Meßreihe aufgenommen wurde.

Messungen und Meßgenauigkeit. Von dem Augenblick der Berührung der beiden Dielektrika als zeitlichen Nullpunkt ausgehend, war der Gang jeder Messung folgender:

0 sec Berührung der beiden Dielektrika;
nach 30 „ Aufheben der Erdung des Meßsystems;
„ 105 „ Ablesen des Nullpunktes des Lichtzeigers auf der Skale;
„ 120 „ Trennung der beiden Dielektrika;
„ 180 „ Ablesen des durch die Aufladung entstandenen Ausschlags und Erden;
„ 240 „ Berührung der beiden Dielektrika
usw.

[1]) E. Leiste, ebenda **62**, 646, 1930; S. 654ff.

Tabelle 1. Aufladung von Bernstein ($\varepsilon = 2{,}2$) gegen Quarz ($\varepsilon = 3{,}5$ bis $3{,}6$) im Vakuum von etwa $3 \cdot 10^{-3}$ mm Hg gemessen. Quarz geerdet.

Gesamtdruck g etwa	Gesamtaufladung des Bernsteins Voltcm	Mittelwert aus fünf Messungen Voltcm	Mittlere Genauigkeit der Ladungsmessung %
12,5	— 1,28 — 1,37 — 1,31 — 1,31 — 1,32	— 1,32	1,1
25	— 2,31 — 2,36 — 2,36 — 2,30 — 2,33	— 2,33	0,5
50	— 3,84 — 3,57 — 3,92 — 3,09 — 3,21	— 3,53	4,7
75	— 4,11 — 4,01 — 4,07 — 4,01 — 3,75	— 3,99	1,5

Tabelle 2. Aufladung von Hartgummi ($\varepsilon = 2{,}5$ bis $2{,}7$) gegen Quarz ($\varepsilon = 3{,}5$ bis $3{,}6$) im Vakuum von etwa $3 \cdot 10^{-3}$ mm Hg gemessen. Quarz geerdet.

Gesamtdruck g etwa	Gesamtaufladung des Hartgummis Voltcm	Mittelwert aus fünf Messungen Voltcm	Mittlere Genauigkeit der Ladungsmessung %
12,5	— 1,29 — 1,31 — 1,41 — 1,34 — 1,43	— 1,35	2,0
25	— 1,88 — 2,19 — 2,16 — 2,30 — 2,19	— 2,14	3,3
50	— 2,63 — 2,79 — 2,78 — 2,90 — 2,70	— 2,76	1,5
75	— 2,97 — 2,93 — 3,02 — 2,82 — 2,84	— 2,91	1,3

Tabelle 3. Aufladung von Schottglas Nr. 19407 ($\varepsilon = 5{,}37$) gegen Quarz ($\varepsilon = 3{,}5$ bis $3{,}6$) im Vakuum von etwa $3 \cdot 10^{-3}$ mm Hg gemessen. Quarz geerdet.

Gesamtdruck g etwa	Gesamtaufladung des Schottglases Voltcm	Mittelwert aus fünf Messungen Voltcm	Mittlere Genauigkeit der Ladungsmessung %
12,5	+ 0,36 + 0,54 + 0,56 + 0,36 + 0,44	+ 0,45	9,6
25	+ 0,71 + 0,68 + 0,72 + 0,63 + 0,66	+ 0,68	2,6
50	+ 0,88 + 1,01 + 0,91 + 0,98 + 0,92	+ 0,94	2,7
75	+ 1,10 + 0,98 + 0,94 + 1,10 + 1,13	+ 1,05	3,7

Eine Meßreihe bestand aus fünf solchen Einzelmessungen, bei denen der Kontaktdruck konstant blieb. Aus ihnen wurde dann der Mittelwert gebildet. Die Dauer der Berührung und Entlastung wurde als konstant zu je 2 Minuten festgelegt, da die Einstelldauer des Elektrometers ziemlich 1 Minute betrug. Auch konnte nicht sofort wieder Kontakt gegeben werden, da ja die Berührung der beiden Dielektrika sehr langsam und stoßfrei erfolgen sollte und dazu ebenfalls eine gewisse Zeit erforderlich war.

Das Elektrometer wurde mit Hilfe eines eingebauten Influenzierungsringes auf Ladung geeicht. Die Empfindlichkeit betrug 0,015 Voltcm/mm (etwa 100000 E.-Q./mm).

Eine Auswahl der ausgeführten Messungen ist in den Tabellen 1 bis 3 zusammengestellt. Als „Gesamtdruck" oder „Kontaktdruck" gilt nach der auf S. 430 u. 431 gegebenen Definition die Kraft, mit der die beiden Dielektrika aneinandergepreßt werden, im vorliegenden Falle also der senkrechte Druck des Quarzstückes auf das feststehende Dielektrikum (gemessen in Gramm), zum Unterschied von dem später einzuführenden Flächendruck, welcher in kg/cm^2 angegeben werden wird. Mit „Gesamtaufladung" oder „gemessene Aufladung" ist die Ladung bezeichnet, welche nach der Trennung der beiden Dielektrika von dem Elektrometer in Voltcm angezeigt wird. Kennt

man die Größe der Kontaktfläche, so läßt sich daraus die Flächendichte der Ladung berechnen.

Aus den Tabellen ist zu ersehen, daß die Gesamtaufladungen mit den angewendeten Kontaktdrucken ansteigen; bemerkenswert ist dabei die für solche Untersuchungen große Genauigkeit von etwa $\pm 3\%$ der Ladungsmessung. Trägt man in einem Diagramm die Kontaktdrucke als Abszissen, die dazugehörigen Aufladungen als Ordinaten ein, gewinnt man Fig. 2 (I bis III). Kurve I gilt für die Untersuchungen zwischen Bernstein und Quarz, Kurve II für Hartgummi gegen Quarz und Kurve III für Schottglas gegen Quarz. Um eine bessere Übersicht zu gewähren, sind die Kurven I und II, die dem Vorzeichen der gemessenen Ladung nach im vierten Quadranten verlaufen müßten, zusammen mit der Kurve III in den ersten Quadranten gezeichnet.

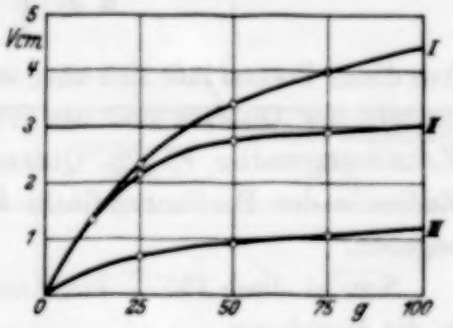


Fig. 2.

Wenn die elektrische Flächendichte unabhängig vom Kontaktdruck ist, müßten die Kurven Parabeln mit der Gleichung:

$$y = \sqrt[3]{x^2} \cdot \text{const.}$$

sein, wenn man gleichzeitig der Hertzschen Theorie über Berührung fester elastischer Körper folgt.

Nach H. Hertz (l. c.) gilt für die Größe des Radius a einer Kreisfläche, die zwei sich berührenden Kugeln als Druckfläche gemeinsam ist, die Gleichung:

$$a = \sqrt[3]{\frac{3p \cdot (\vartheta_1 + \vartheta_2)}{16 \cdot (\varrho_1 + \varrho_2)}}, \tag{1}$$

wobei p die Kraft, mit der die beiden Kugeln zusammengepreßt werden, bedeutet. ϑ_1 und ϑ_2 werden gleich $\frac{3\sigma}{\nu}$ des reziproken Elastizitätsmoduls des Materials der ersten und der zweiten Kugel. ϱ_1 und ϱ_2 sind die Krümmungen der beiden Kugeln. Führt man für ϑ_1 und ϑ_2 die Elastizitätsmoduln E_1 und E_2 ein, kann man schreiben:

$$a = \sqrt[3]{\frac{2p \cdot \left(\frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2}\right)}{3 \cdot (\varrho_1 + \varrho_2)}}. \tag{2}$$

In der Anwendung auf den vorliegenden Fall wird wegen der Ebenheit der einen Fläche

$$\varrho_2 = 0, \tag{3}$$

und die Gleichung (2) reduziert sich, wenn man noch für ϱ_1 den Wert $1/r_1$ setzt, auf:

$$a = \sqrt[3]{\frac{2}{3} \cdot p r_1 \cdot \left(\frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2}\right)}. \tag{4}$$

Aus dieser Formel läßt sich also, wenn der Kontaktdruck p, die Elastizitätsmoduln des Quarzes und des jeweiligen anderen Dielektrikums und der Krümmungsradius r_1 des Quarzstabendes bekannt sind, die Größe des Radius a der Berührungsfläche F in Millimeter und damit diese selbst angeben.

Nun ist diese Fläche ein Kreis[1]), setzt man daher a aus Gleichung (4) in die Beziehung

$$F = a^2 \cdot \pi$$

ein, so wird

$$F = \sqrt[3]{p^2} \cdot K, \tag{5}$$

wobei

$$K = \sqrt[3]{\frac{2}{3} r_1 \cdot \left(\frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2}\right)^2} \cdot \pi. \tag{6}$$

Bei der Annahme, daß die Aufladung Q proportional der Kontaktfläche F ist, kann man auch schreiben:

$$Q = \sqrt[3]{p^2} \cdot K'. \tag{7}$$

Werden die gemessenen Aufladungen Q, und zwar die Mittelwerte, aus den Tabellen 1 bis 3 in die Gleichung (7) eingeführt, so erhält man die Konstanten K', wie Tabellen 4 bis 6 zeigen. Die Abweichungen der K' von ihren jeweiligen Mittelwerten sind ein Maß für die Genauigkeit, mit der die Meßpunkte die Hertzsche Gleichung erfüllen. Wie man sieht, schwankte die Genauigkeit zwischen $\pm 4{,}1\,\%$ und $\pm 9{,}6\,\%$.

Tabelle 4.

Gesamtdruck g etwa	Gesamtaufladung des Bernsteins Volt cm	K'	Mittelwert für K'	Mittlere Genauigkeit von K' %
12,5	— 1,32	0,245	0,250	4,1
25	— 2,33	0,272		
50	— 3,53	0,260		
75	— 3,99	0,224		

[1]) Eigentlich eine Kugelkappe, doch war ihre Höhe vernachlässigbar klein gegen den Flächendurchmesser (um zwei Zehnerpotenzen kleiner).

Tabelle 5.

Gesamtdruck g etwa	Gesamtaufladung des Hartgummis Voltcm	K'	Mittelwert für K'	Mittlere Genauigkeit von K' %
12,5	— 1,35	0,251	0,217	9,6
25	— 2,14	0,250		
50	— 2,76	0,203		
75	— 2,91	0,164		

Tabelle 6.

Gesamtdruck g etwa	Gesamtaufladung des Schottglases Voltcm	K'	Mittelwert für K'	Mittlere Genauigkeit von K' %
12,5	+ 0,45	0,0835	0,0728	7,5
25	+ 0,68	0,0795		
50	+ 0,94	0,0693		
75	+ 1,05	0,0590		

In Fig. 3 ist die Kurve Fig. 2 (I) mit der eingezeichneten Näherungsparabel:

$$y = \sqrt[3]{x^2} \cdot K' \qquad (8)$$

dargestellt, wobei für K' der Mittelwert 0,250 aus Tabelle 4 genommen wurde.

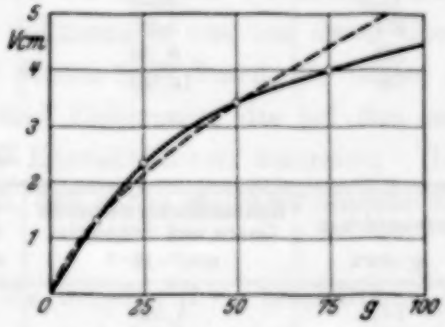


Fig. 3.

Aus der Gleichung (5) sind nun die Druckflächen zwischen den drei Dielektricis und Quarz andererseits berechnet. Dabei waren:

$r_1 = 3{,}22$ mm,
$p_1 = 0{,}0125$ kg, $E_{\text{Quarz}} = 6239$ kg/mm^2,
$p_2 = 0{,}0250$ „ $E_{\text{Bernstein}} = 985$ „
$p_3 = 0{,}0500$ „ $E_{\text{Hartgummi}} = 908$ „
$p_4 = 0{,}0750$ „ $E_{\text{Schottglas}} = 7000$ „

Der Krümmungsradius r des Quarzstabendes wurde mit Hilfe der Methode der Newtonschen Ringe bestimmt. Der Elastizitätsmodul von Quarz wurde aus den Tabellen von Landolt-Börnstein[1]) entnommen, für Hartgummi und Bernstein wurde er experimentell durch Biegung zweier runder Stäbe ermittelt, von denen die Proben geschnitten worden waren.

[1]) Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, Phys.-Chem. Tabellen, 5. Aufl., 1923.

In den Tabellen 7 bis 9 sind die errechneten Kontaktflächen, die dadurch gegebenen Flächendichten und die Flächendrucke aufgeführt.

Tabelle 7.

Gesamtdruck g etwa	Kontaktfläche zwischen Quarz und Bernstein $mm^2 \cdot 10^{-3}$	Flächendichte der Aufladung elst. Einh./cm^2	Konstanz der Flächendichte %	Flächendruck kg/cm^2
12,5	3,14	140,6	4,1	398
25	4,98	156,3		502
50	7,90	149,2		633
75	10,40	128,7		725

Tabelle 8.

Gesamtdruck g etwa	Kontaktfläche zwischen Quarz und Hartgummi $mm^2 \cdot 10^{-3}$	Flächendichte der Aufladung elst. Einh./cm^2	Konstanz der Flächendichte %	Flächendruck kg/cm^2
12,5	3,29	137,1	9,7	380
25	5,21	136,9		479
50	8,28	111,3		604
75	10,90	89,5		692

Tabelle 9.

Gesamtdruck g etwa	Kontaktfläche zwischen Quarz und Schottglas $mm^2 \cdot 10^{-3}$	Flächendichte der Aufladung elst. Einh./cm^2	Konstanz der Flächendichte %	Flächendruck kg/cm^2
12,5	1,32	114,0	7,6	948
25	2,09	108,5		1194
50	3,32	94,5		1504
75	4,35	80,5		1722

Diskussion der Messungen. Die Tabellen 1 bis 3 können den Eindruck erwecken, als ob die Aufladung mit dem Berührungsdruck ansteigt. Berechnet man jedoch aus den gemessenen Ladungen und den Berührungsflächen die jeweiligen Flächendichten (Tabellen 7 bis 9), so findet man, daß diese für je zwei Dielektrika konstant bleiben. Bei wachsendem Kontaktdruck vergrößert sich die Berührungsfläche. Gleichzeitig aber wächst die Ladung so, daß sich der Quotient Ladungsmenge : Kontaktfläche innerhalb der Grenzen von $\pm 4{,}1\,\%$ bis $\pm 9{,}6\,\%$ nicht mehr ändert. Da nun aber der Flächendruck (in kg/cm^2) sich von einem Anfangswert bis beinahe auf das Doppelte dieses Wertes steigert, scheint also die Flächendichte völlig unabhängig vom Flächendruck und nur durch die Natur der beiden Dielektrika bestimmt zu sein.

Die diesbezüglichen Beobachtungen von H. F. Richards wurden in dieser Richtung durchaus bestätigt. Hingegen ist die Größenordnung der

von ihm angegebenen Kontaktladungen um rund eine Zehnerpotenz kleiner als die der vorliegenden Messungen. Für die Kontaktladung zwischen Crownglas und Quarz beobachtet er einen Wert von + 8,2 elst. Einh./cm², während bei der jetzigen Untersuchung ein Wert von + 99,4 elst. Einh./cm² im Mittel resultierte.

Diese Diskrepanz ist dadurch zu erklären, daß Richards seine Versuche in atmosphärischer Luft anstellte. Außerdem waren die von ihm verwendeten Kontaktflächen um fünf Zehnerpotenzen größer als die in dieser Arbeit. So mußte ein Ladungsausgleich in viel stärkerem Maße einsetzen, als bei Versuchen mit sehr viel kleineren Kontaktflächen im Hochvakuum.

Beim Trennen zweier Ladungen entgegengesetzten Vorzeichens treten infolge der anfänglich sehr kleinen Abstände der Ladungen naturgemäß erhebliche Feldstärken auf. Nun reicht bei „kurzen Funkenstrecken" eine Feldstärke von etwa 10^6 Volt/cm vollkommen aus, um einen Überschlag zu erzielen. Als Ladungsträger dienen freie Ionen, die immer in atmosphärischer Luft enthalten sind, und Elektronen, die bei den entstehenden hohen Feldstärken aus den Kontaktflächen austreten. Die elektrischen Kräfte können so groß sein, daß ganze Molekülkomplexe aus den Oberflächen gerissen werden.

Mit diesen Fragen hat sich schon Helmholtz (l. c.) beschäftigt. Er nimmt die Existenz einer elektrischen Doppelschicht zwischen zwei sich berührenden Leitern oder Isolatoren an, zwischen denen eine galvanische Kraft wirkt. In dieser Doppelschicht entsteht ein Potentialsprung von der Größe eines Volt.

Helmholtz macht dazu ein Gedankenexperiment. Eine kreisrunde Kupferplatte und eine ebensolche Zinkplatte, die beide den Radius R haben, sollen sich berühren und dann getrennt werden. Für die Potentialdifferenz P der einen gegenüber der zur Erde abgeleiteten zweiten Platte stellt er dann die Formel auf:

$$P = \frac{1}{8}\pi \cdot \frac{RA}{D}. \tag{9}$$

Darin bedeuten A die elektromotorische Kraft des Plattenmaterials und D den Abstand der beiden Platten voneinander. Vorausgesetzt wird dabei, daß sich die beiden Platten in ihrer ganzen Fläche berühren und ein Ladungsausgleich im Augenblick des Trennens nicht eintritt. Beides ist nur im Gedankenexperiment möglich.

In Wirklichkeit tritt durch den kleinen Abstand von etwa $5 \cdot 10^{-5}$ mm (molekulare Wirkungssphäre) beim Trennen eine außerordentlich hohe Feldstärke auf, die sofort einen Ausgleich der Ladungen verschiedenen Vorzeichens herbeiführt.

Führt man versuchsweise in die Helmholtzsche Formel die Kontaktflächenradien zwischen Quarz und den Dielektricis und für A die Potentialdifferenz/Flächeneinheit ein, gelangt man zu Werten für P und dadurch für die Feldstärke, die den Betrag von 10^6 Volt/cm um durchschnittlich das Zehnfache überschreiten. Ein teilweiser Ladungsausgleich wäre demnach durchaus gerechtfertigt. Die gesamte Ladung kann nur darum nicht vollkommen durch Rückentladung verschwinden, weil Dielektrika im Gegensatz zu den Leitern immer nur an *einer* Stelle entladen werden können. Und zwar muß an dieser Stelle die Feldverteilung eine solche Form annehmen, daß genügend hohe Feldstärken auftreten können, um eine Rückentladung einzuleiten.

Entfernt man die einen Ladungsausgleich begünstigenden Luftionen (siehe S. 441) durch Auspumpen des Raumes zwischen den beiden geladenen Oberflächen, stände zu erwarten, daß die zum Ausgleich nötigen Feldstärken erheblich über dem für Luft geltenden Wert von 10^6 Volt/cm liegen. Mit anderen Worten, es müßte ein größerer Prozentsatz der Ladungsmengen erhalten bleiben als in atmosphärischer Luft. Dies ist auch der Fall, wie der Vergleich der eigenen Messungen mit den von Richards angegebenen Werten (siehe S. 441) zeigt. In den Tabellen 10 bis 12 sind die bei den Versuchen beobachteten Feldstärken angeführt, die für $5 \cdot 10^{-5}$ mm Abstand gelten.

Tabelle 10.

Gesamtaufladung des Bernsteins Voltcm	Potentialdifferenz Quarz—Bernstein Volt	Feldstärke des Systems Quarz—Bernstein Volt/cm
— 1,32	1,33	266 000
— 2,33	2,35	470 000
— 3,53	3,56	712 000
— 3,99	4,03	806 000

Tabelle 11.

Gesamtaufladung des Hartgummis Voltcm	Potentialdifferenz Quarz—Hartgummi Volt	Feldstärke des Systems Quarz—Hartgummi Volt/cm
— 1,35	1,36	270 000
— 2,14	2,16	428 000
— 2,76	2,79	552 000
— 2,91	2,94	582 000

Tabelle 12.

Gesamtaufladung des Schottglases Voltem	Potentialdifferenz Quarz—Schottglas Volt	Feldstärke des Systems Quarz—Schottglas Volt/cm
+ 0,45	0,45	90 000
+ 0,68	0,69	136 000
+ 0,94	0,95	138 000
+ 1,06	1,06	212 000

Wie man aus der Kurve Fig. 3 deutlich ersieht, folgt die Ladung von einem gewissen Kontaktdruck ab nicht mehr dem Ansatz (7). Dies ist eine Folge der Rückentladung. Wenn auch in dem hohen Vakuum kaum noch Ionen vorhanden sein werden, so gibt es doch immer Elektronen, die aus den Oberflächen austreten und den Ladungstransport vermitteln.

Die qualitative erste Coehnsche Regel[1]): „Dielektrika mit höherer Dielektrizitätskonstante laden sich positiv bei Berührung mit Dielektricis kleinerer Dielektrizitätskonstante" wurde durch die Versuche ausnahmslos bestätigt. Die quantitative zweite Coehnsche Regel[2]): „Die bei der Trennung zweier sich berührender Dielektrika entstehende Ladungsmenge ist proportional der Differenz der Dielektrizitätskonstanten der beiden Dielektrika" konnte nur für die Versuche Bernstein—Quarz und Hartgummi—Quarz bestätigt werden.

Nach dem Ansatz[3]):

$$Q = C \cdot (\varepsilon_1 - \varepsilon_2), \tag{10}$$

wobei Q die Aufladung des Dielektrikums gegen den geerdeten Quarz und ε_1 und ε_2 die Dielektrizitätskonstanten des jeweiligen Dielektrikums und des Quarzes bedeuteten, wurde die Konstante C für Bernstein und Hartgummi gegen Quarz bestimmt. Für die Dielektrizitätskonstante des Bernsteins ist der von Neumann[4]) angegebene Wert von 2,2, für die des Hartgummis der mittlere Wert von 2,5 und für die des Quarzes der mittlere Wert von 3,5 genommen.

Es zeigt sich, daß die Konstante C nur um $\pm 3{,}6\,\%$ schwankt und daß jedenfalls für die Aufladung von Bernstein und Hartgummi gegen Quarz die zweite Coehnsche Regel gut bestätigt wird. Um dabei unabhängig von der Kontaktfläche zu sein, wurde nicht die Gesamtaufladung, sondern die Mittelwerte der Flächendichten aus den Tabellen 7 und 8

[1]) A. Coehn, Wied. Ann. **64**, 217, 1898; **66**, 1191, 1898.
[2]) A. Coehn, Ann. d. Phys. **30**, 777, 1909.
[3]) H. F. Richards, Phys. Rev. **22**, 122, 1923.
[4]) H. Neumann, ZS. f. Phys. **45**, 717, 1927; S. 736ff.

für Q eingesetzt, damit die Verschiedenheit der Q nur noch von den Dielektrizitätskonstanten abhing.

Dabei stellte sich als unmöglich heraus, auch die Untersuchungen der Aufladung von Glas gegen Quarz in die Bestätigung der zweiten Coehnschen Regel mit einzureihen. Setzt man die Flächendichte der Ladung in die Gleichung (10) ein, so erhält man für C einen Wert von 53,1. Die Flächendichte müßte daher den doppelten Wert haben, um die zweite Coehnsche Regel mit zu erfüllen. Eine Erklärung dieser Unstimmigkeit wäre möglich, wenn man annimmt, daß die der Oberfläche des Glases adhärierende Wasserhaut (die nicht durch Ausheizen entfernt werden konnte) in starkem Maße begünstigend auf die Rückentladung einwirkt. Diese Annahme wird auch von Shaw[1]) unterstützt, der angibt, daß adsorbierte Wasserhäute, besonders bei Glas, auf die Aufladung „in einem negativen Sinne" wirken, d. h. einer positiven Aufladung, wie sie bei den vorliegenden Versuchen auftreten mußte, entgegenarbeiteten.

Die Gültigkeit der zweiten Coehnschen Regel konnte jedoch noch auf eine andere, wesentlich überzeugendere Art dargetan werden. Wurden nämlich die sich berührenden beiden Dielektrika aus dem gleichen Material gewählt, so daß $\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = 0$ wurde, war nach der Trennung selbst bei vorher aufgewandtem größten Druck keine Aufladung nachweisbar.

Die Coehnsche Hypothese, nach welcher Stoffe mit höherer Dielektrizitätskonstante leicht Elektronen an Stoffe kleinerer Dielektrizitätskonstante abgeben, steht nicht im Widerspruch zu der Helmholtzschen Theorie der elektrischen Doppelschichten. Darum wurde in der vorliegenden Arbeit bewußt von beiden Anschauungen Gebrauch gemacht.

Herrn Prof. Dr. G. Hoffmann danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für sein ständiges Interesse und für viele wertvolle Ratschläge im Verlauf der Experimente.

Halle, Institut für Experimentalphysik.

---

[1]) P. E. Shaw, Phil. Mag. **9**, 577, 1930; S. 582ff.

Zur Abbildung eines Flächenelements in Umdrehungssystemen.

Von **H. Boegehold** und **M. Herzberger** in Jena.

(Eingegangen am 29. Juli 1932.)

Es werden Regeln angegeben, durch Durchrechnung entlang der Strahlen von einem Achsenpunkte aus, Kenntnis über die Kaustik für einen Nachbarpunkt zu gewinnen. Frühere Erkenntnisse werden insofern verallgemeinert, als über den Öffnungsfehler des Achsenpunktes keine Voraussetzungen gemacht werden, und ferner die zweite Potenz des Gesichtsfeldes mit berücksichtigt wird. Insbesondere sind die Beziehungen angegeben, die im Sonderfall nahfeldsymmetrischer und nahfeldgleichmäßiger Abbildung gelten.

Als Abbe 1873 die Sinusbedingung entdeckte, gab er die Möglichkeit, für eine Umdrehungsfolge durch Verfolgung des von einem Achsenpunkte ausgehenden Strahlenbündels eine Aussage über die Abbildung eines achsensenkrechten Flächenstückchens zu erhalten. Die Sinusbedingung gilt in der Abbeschen Form streng nur bei scharfer Abbildung. E. Lihotzky und F. Staeble haben sie 1919 so verallgemeinert, daß man aus dem Verlauf eines von einem Achsenpunkte ausgehenden Bündels, auch wenn ein beliebig großer Öffnungsfehler besteht, schließen kann, ob die Abbildung eines kleinen Flächenstückchens ebenso gut ist, wie die des Achsenpunktes. Dazu genügt — freilich nur, wenn man über den Ort der Blende verfügen kann —, daß auch das von einem Nachbarpunkte ausgehende Bündel um einen Strahl (die Nebenachse) symmetrisch ist. Die bisher erwähnten Arbeiten beschränken sich auf die erste Potenz des Flächenstückchens, und daraus kann man zweierlei folgern: Es ist für die Abbesche Sinusbedingung wie für die Lihotzky-Staeblesche Isoplanasiebedingung gleichgültig, ob das Flächenstück eben oder gekrümmt angenommen wird, und ferner, wenn die Kaustik des Nachbarpunktes überhaupt drehungssymmetrisch ist, so ist sie der des Achsenpunktes kongruent, der Öffnungsfehler ist derselbe. 1930 ist die Annäherung einen Schritt weiter getrieben worden, zunächst wieder für den Fall einer scharfen Abbildung des Achsenpunktes. E. Lihotzky teilte für diesen Fall in einem Vortrage vor der Ges. für angew. Optik eine notwendige Bedingungsgleichung mit. Wir waren auf anderem Wege zu dieser und außerdem zu der hinreichenden Bedingung gelangt, machten davon in der an den Vortrag anschließenden Aussprache Mitteilung und veröffentlichten unsere Ergebnisse in der ZS. f. angew. Math. u. Mech. **10**, 585—594, 1930.

Im folgenden sollen nun ganz allgemeine Regeln gegeben werden, aus der Kaustik eines Achsenpunktes die eines Nachbarpunktes abzuleiten. Durch Briefwechsel mit E. Lihotzky haben wir erfahren, daß auch er in der nämlichen Richtung, wenn auch auf anderem Wege, fortgeschritten ist. Die besondere Bedingung für nahfeldsymmetrische Abbildung hat er wohl vor uns gefunden.

1. Die Entwicklung des Eikonals und ihr Zusammenhang mit der Durchrechnung von einem Achsenpunkt. Wie in verschiedenen Arbeiten über ähnliche Aufgaben bedienen wir uns des gemischten Eikonals V. Ein Strahl ist dingseitig gegeben durch die Durchstoßpunkte mit der Koordinatenebene $z = 0$ (x, y) und die Richtungskosinus mit der X- und Y-Achse (ξ, η), bildseitig durch die entsprechenden Größen x', y'; ξ', η'. V ist, wie alle Eikonale, eine Funktion von zwei ding- und zwei bildseitigen Größen, und zwar V insbesondere von x, y; ξ' η'; nach den bekannten Brunsischen Gleichungen sind ξ, η; x', y' durch die Differentialquotienten von V bestimmt. Für eine Umdrehungsfolge wählt man zweckmäßig die Umdrehungsachse zur Z-Achse, dann ist V nur von den drei Größen abhängig:

$$\left.\begin{aligned} a &= x^2 + y^2, \\ b &= 2n'(x\xi' + y\eta'), \\ c &= n'^2(\xi'^2 + \eta'^2). \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Die Brunsischen Gleichungen nehmen die Form an:

$$\left.\begin{aligned} n\xi &= -2V_a x - 2V_b n'\xi', & x' &= -2V_b x - 2V_c n'\xi', \\ n\eta &= -2V_a y - 2V_b n'\eta', & y' &= -2V_b y - 2V_c n'\eta'. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Für die Abbildung eines achsensenkrechten Flächenstückchens durch Bündel großer Öffnung sind ξ', η', c endlich; x, y, b von erster Ordnung klein, a von zweiter Ordnung. Wir entwickeln V in der Nähe der Achse (für die Achse ist $a = b = 0$) nach a und b. Dabei sei zur Abkürzung

$$V_a(a = b = 0) = V_a^0 \tag{3}$$

gesetzt. Dann ist

$$V = \int_{\text{endlich}} V_c^0\, dc + \underset{\text{1. Ordn.}}{V_b^0 b} + \underset{\text{2. Ordn.}}{(V_a a + \tfrac{1}{2} V_{bb}^0 b^2)} + \cdots \tag{4}$$

Die Ableitungen sind Funktionen von c allein, müssen also durch Durchrechnungen entlang den von einem Achsenpunkt ausgehenden (sogenannten Apertur-) Strahlen $(a = b = 0)$ zu erhalten sein. Soweit das Eikonal brauchbar ist, können wir demnach mit einer solchen Durchrechnung V in jeder beliebigen Genauigkeit ableiten und mit Hilfe der Gleichungen (2) die Gestalt des Strahlenbündels für einen Punkt außer

der Achse bestimmen. Wir beschränken uns hier auf die beiden ersten Ordnungen des Gesichtsfeldes (Untersuchung der Abbildung von „Nächstfeld" und „Nahfeld").

Als Koordinatenanfang wählen wir dingseitig im allgemeinen den Achsenpunkt, von dem wir ausgehen, bildseitig kann der Koordinatenanfang beliebig (etwa in der Blende) liegen.

Für Aperturstrahlen ist dann $x = y = a = b = 0$, und (2) gibt:

$$\left.\begin{aligned} n\,\xi^0 &= -2\,V_b^0\,n'\,\xi'^0, & x' &= -2\,V_c^0\,n'\,\xi'^0, \\ n\,\eta^0 &= -2\,V_b^0\,n'\,\eta'^0, & y' &= -2\,V_c^0\,n'\,\eta'^0. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Sind u, u' die Winkel des Aperturstrahls gegen die Achse, so ist

$$c = n'^2\,(\xi'^2 + \eta'^2) = n'^2 \sin^2 u'.$$

Ferner sei k_0' die Entfernung der kaustischen Spitze von der Blende, Δ' der Öffnungsfehler des betrachteten Strahls.

(5) läßt sich dann schreiben:

$$\left.\begin{aligned} 2\,V_b^0 &= -\frac{n \sin u}{n' \sin u'}, \\ 2\,V_c^0 &= \frac{k_0' + \Delta'}{n' \cos u'}. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

V_a^0 und V_{bb}^0 bestimmen wir so: Wir betrachten den Aperturstrahl (u, u') als Hauptstrahl und untersuchen auf ihm die sagittale und meridionale Zuordnung. Dem Achsenpunkt P_0 entspricht als sagittaler Bildpunkt der Schnittpunkt des Bildstrahls mit der Achse P'_{0s}, als meridionaler Bildpunkt P'_{0m}, der Berührungspunkt des Strahls mit der Kaustik. Wir setzen $\overrightarrow{P'_{0s}\,P'_{0m}} = \Delta'_{s,m}$. Weiter seien s_s, s'_s die Entfernungen zweier sagittal einander zugeordneter Punkte von P_0, P'_{0s}; s_m, s'_m die Entfernungen zweier meridional zugeordneter Punkte von P_0, P'_{0m}. Man differentiiere sodann (2), wie dies für scharfe Abbildung von P_0 in der ZS. f. angew. Math. u. Mech. **10**, 593, 1930, allgemeiner bei M. Herzberger, Strahlenoptik S. 163—165 geschehen ist. Zu der zweiten Angabe sei zu bemerken, daß wir die dort S. 164 unten als Koordinatenebenen bezeichneten Ebenen dingseitig durch P_0, bildseitig einmal durch P'_{0m}, das andere Mal durch P'_{0s} gehen lassen. Es wird dann dort in Formel (6) zu setzen sein: $a = b = 0$, $g_m = s_m$, $g_s = s_s$, $g'_m = s'_m$, $g'_s = s'_s$. Ferner ergibt sich das eine Mal $V_c + 2\,V_{cc}\,c = 0$, das andere Mal $V_c = 0$. Verbessert man in

der Formel noch einen Druckfehler: im Zähler heiße es V_{bc} statt V_{cc}, so erhält man:

$$\left.\begin{aligned} \frac{n\cos^2 u}{s_m} - \frac{n'\cos^2 u'}{s_m'}[2(V_b^0 + 2V_{bc}^0 c)]^2 &= 2(V_a^0 + 2V_{bb}^0 c), \\ \frac{n}{s_s} - \frac{n'}{s_s'}(2V_b^0)^2 &= 2V_a^0. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Man kann sich nun den Aperturstrahl (u, u') als Hauptstrahl einer Abbildung durch schiefe Elementarbüschel (Czapski, S. 118ff) vorstellen. Bezeichnet man die Vergrößerung eines meridional verlaufenden *achsensenkrechten* Linienstückchens mit β'_{m0}, die eines sagittal verlaufenden mit β'_{s0}, so folgt aus den rechten Gleichungen (2) durch Differentiation:

$$\left.\begin{aligned} \beta'_{m0} &= -2(V_b^0 + 2V_{bc}^0 c), \\ \beta'_{s0} &= -2V_b^0, \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

und aus (7) wird:

$$\left.\begin{aligned} \frac{n\cos^2 u}{s_m} - \frac{n'\cos^2 u'}{s_m'}\beta'^2_{m0} &= 2(V_a^0 + 2V_{bb}^0 c), \\ \frac{n}{s_s} - \frac{n'}{s_s'}\beta'^2_{s0} &= 2V_a^0. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Da hier die rechte Seite nur von c abhängt, kann auch die linke nicht von der Wahl von s_m, s_s abhängen. Die Gleichungen (9) liefern V_a^0 und V_{bb}^0 als Funktionen von c, und zwar durch bloße Durchrechnung entlang den Aperturstrahlen, da auch β'_{m0} und β'_{s0} sich hierbei ergeben. Die Entwicklung von V ist also bis zu den Gliedern zweiter Ordnung gewonnen.

Es soll nun untersucht werden, welche Beziehungen zwischen diesen Größen bestehen müssen, wenn die Abbildung gewisse Bedingungen erfüllen soll.

2. Die nahfeldsymmetrische Abbildung. Es wird verlangt, daß die auf einer achsensenkrechten Fläche liegenden Nachbarpunkte eine zu einem Hauptstrahl (Nebenachse) symmetrische Kaustik haben. Nach M. Herzberger[1]) genügt es, daß alle vom Nachbarpunkte ausgehenden Strahlen die fragliche Nebenachse, die natürlich in der Meridianebene liegen muß, durchstoßen.

Nun sind die Koordinaten der bildseitigen Schnittpunkte mit der Meridianebene nach (2) gegeben durch:

$$\left.\begin{aligned} x^{*\prime} &= -2(V_b^0 + V_{bb}^0 b)x, \\ y^{*\prime} &= -2(V_b^0 + V_{bb}^0 b)y, \\ z^{*\prime} &= \quad 2(V_c^0 + V_{bc}^0 b)n'\cos u'. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

[1]) M. Herzberger, ZS. f. Phys. **45**, 86—96, 1927.

Die Nebenachse muß jedenfalls durch die isoplanatische Blende (natürliche Blende nach Gleichen) gehen. In diese legen wir den Koordinatenanfang und erhalten bei $x^{*'} : z^{*'} = \varkappa x$; $y^{*'} : z^{*'} = \varkappa y$:

$$\left.\begin{aligned} -2V_b^0 &= \varkappa 2 V_c^0 \, n' \cos u', \\ -2V_{bb}^0 &= \varkappa 2 V_{bc}^0 n' \cos u'. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Setzt man in der ersten Gleichung (10) $c = 0$, so wird, da $-2V_b^0(c=0)$ die Gaussische Vergrößerung β_0' ist:

$$\beta_0' = \varkappa k_0'. \tag{12}$$

Mit Hilfe von (6) und (8) wird dann die erste Gleichung (11):

$$-2V_b^0 = \frac{n \sin u}{n' \sin u'} = \beta_{s0}' = \frac{\beta_0'}{k_0'}(k_0' + \Delta'). \tag{13}$$

Dies ist die Lihotzky-Staeblesche Isoplanasiebedingung für nächstfeldsymmetrische Abbildung.

Differentiation von (13) ergibt

$$-2V_{bc}^0 = \frac{\beta_0'}{k_0'} \frac{\partial \Delta'}{\partial c}, \tag{14}$$

und dies in die zweite Gleichung (11) eingesetzt:

$$2V_{bb}^0 = \frac{\beta_0'^2}{k_0'^2} n' \cos u' \frac{\partial \Delta'}{\partial c}. \tag{15}$$

Aus Herzberger, Strahlenoptik, S. 153, (9) und (11) folgt:

$$n' \cos u' \frac{\partial \Delta'}{\partial c} = \frac{n' \Delta_{s,m}'}{2c}, \tag{16}$$

also

$$4V_{bb}^0 c = \frac{n' \beta_{s0}'^2 \Delta_{s,m}'}{k_0'^2}. \tag{17}$$

V_a^0 ist völlig willkürlich geblieben, man kann es aus den Gleichungen (9) eliminieren. Das Ergebnis unserer Rechnung ist dann die von E. Lihotzky gefundene Gleichung für nahfeldsymmetrische Abbildung:

$$\left(\frac{n \cos^2 u}{s_m} - \frac{n' \cos^2 u'}{s_m'} \beta_{m0}'^2\right) - \left(\frac{n}{s_s} - \frac{n'}{s_s'} \beta_{s0}'^2\right) = \frac{n' \beta_0'^2 \Delta_{s,m}'}{k_0'^2}, \tag{18}$$

wobei die Gültigkeit von (13) vorausgesetzt ist.

Für scharfe Abbildung des Achsenpunktes wird $\Delta' = \Delta_{sm}' = 0$; (13) und (18) gehen über in:

$$\left.\begin{aligned} \beta_0' = \beta_{s0}' = \beta_{m0}' &= \frac{n \sin u}{n' \sin u'}, \\ \left(\frac{n \cos^2 u}{s_m} - \frac{n' \cos^2 u'}{s_m'} \beta_0'^2\right) - \left(\frac{n}{s_s} - \frac{n'}{s_s'} \beta_0'^2\right) &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Es kommt, wenn man die Größen zweiter Ordnung mit berücksichtigt, zur Abbeschen Sinusbedingung noch eine zweite, von Lihotzky 1930 angegebene Forderung hinzu[1]). Zu beachten und leicht festzustellen ist:

Geht man von einer gekrümmten Dingfläche aus, so behalten die Bedingungsgleichungen ihre Form. Ebenso kann die Fläche der kaustischen Spitzen jede Krümmung haben.

3. Die nahfeldgleichmäßige Abbildung. Die Kaustik kann sich bei der nahfeldsymmetrischen Abbildung, wenn man vom Achsen- zum Nachbarpunkte übergeht, noch in vielfacher Weise ändern. Für den Sonderfall der nahfeldgleichmäßigen Abbildung einer bestimmten Dingfläche muß für den Nachbarpunkt (abzuleiten aus Strahlenoptik, S. 174, 1 unter Berücksichtigung der Isoplanasiebedingung und der ausgezeichneten Verhältnisse in der Nähe der Umdrehungsachse) eine Kosinusbedingung der Form bestehen:

$$\left.\begin{aligned} &n(\cos\varepsilon - \cos\varepsilon_0) = n'\beta'_{s0}(\cos\varepsilon' - \cos\varepsilon'_0), \\ \text{oder}\quad &n(\cos\varepsilon - \cos\varepsilon_0) + 2V_b^0 n'(\cos\varepsilon' - \cos\varepsilon'_0) = 0. \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Hier ist ε der Winkel eines beliebigen Strahls mit der Dingfläche, ε' der Winkel, den der entsprechende Bildstrahl im Durchstoßpunkt mit der Meridianebene gegen die Parallelfläche zur Fläche der kaustischen Spitzen bildet. ε_0, ε'_0 sind die Winkel der Nebenachse gegen die beiden Flächen. Der Krümmungsradius der Dingfläche sei R, der Krümmungsradius der Fläche der kaustischen Spitzen R', dann erhält man mit den zulässigen Vernachlässigungen für die Richtungskosinus:

1. eines Linienelements im Nachbarpunkt der Dingfläche

$$\frac{x}{\sqrt{a}},\quad \frac{y}{\sqrt{a}},\quad \frac{\sqrt{a}}{R},$$

2. eines Linienelements im Nachbarpunkt der Fläche der kaustischen Spitzen

$$\frac{x}{\sqrt{a}},\quad \frac{y}{\sqrt{a}},\quad \frac{\beta'_0\sqrt{a}}{R'},$$

3. der Nebenachse bildseitig

$$\xi^{0'} = \frac{\beta'_0 x}{k'_0},\quad \eta^{0'} = \frac{\beta'_0 y}{k'_0},\quad \zeta^{0'} = 1,$$

4. der Nebenachse dingseitig

$$\xi^0 = \frac{1}{n}\left(\beta'_0\varphi + \frac{n'\beta'^3_0}{k'_0}\right)x,\quad \eta^0 = \frac{1}{n}\left(\beta'_0\varphi + \frac{n'\beta'^3_0}{k'_0}\right)y,\quad \zeta^0 = 1$$

nach (2) und Strahlenoptik, § 52 (7). (21)

[1]) E. Lihotzky, ZS. f. angew. Math. u. Mech. **10**, 592, Formel 51.

Daraus folgt dann:

$$\left.\begin{aligned} n\cos\varepsilon &= -2V_a^0\sqrt{a} - \frac{V_b^0 b}{\sqrt{a}} + \frac{n\cos u}{R}\sqrt{a}\,, \\ n\cos\varepsilon_0 &= \left(\beta_0' \varphi + \frac{n'\beta_0'^2}{k_0'} + \frac{n}{R}\right)\sqrt{a}\,, \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

und

$$\left.\begin{aligned} n'\cos\varepsilon' &= \frac{b}{2\sqrt{a}} + \frac{n'\beta_0'\cos u'}{R'}\sqrt{a}\,, \\ n'\cos\varepsilon_0' &= \left(\frac{n'\beta_0'}{k_0'} + \frac{n'\beta_0'}{R'}\right)\sqrt{a}. \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

Dies gibt allgemein:

$$n(\cos\varepsilon - \cos\varepsilon_0) + 2V_b^0 n'(\cos\varepsilon' - \cos\varepsilon_0') = -\left[2V_a^0 + \frac{n}{R}(1-\cos u)\right.$$
$$\left. - \frac{n'\beta_0'\beta_{s0}'}{R'}(1-\cos u') + \beta_0'\varphi + \frac{n'\beta_{s0}'}{k_0'}(\beta_0' - \beta_{s0}')\right]\sqrt{a}, \tag{24}$$

und demnach wird die Bedingung für die nahfeldgleichmäßige Abbildung:

$$2V_a^0 = \frac{2n'\sin^2\frac{u'}{2}}{R'}\beta_0'\beta_{s0}' - \frac{2n\sin^2\frac{u}{2}}{R} - \beta_0'\varphi - \frac{n'\beta_0'}{k_0'}(\beta_0' - \beta_{s0}'). \tag{25}$$

Dies geht für nahfeldscharfe Abbildung $\beta_{s0}' = \beta_0'$ in die Formel (25) unserer Arbeit in der ZS. f. angew. Math. u. Mech., und Strahlenoptik § 52 (8) über, abgesehen von einem dort enthaltenen Vorzeichenfehler.

Isoplanatische Abbildung durch zentrierte optische Systeme.

Von **E. Lihotzky** in Wetzlar.

(Eingegangen am 5. August 1932.)

Die Verfasser der Arbeit: „Zur Abbildung eines Flächenelementes in Umdrehungssystemen" haben mir ihre Niederschrift vor der Drucklegung in dankenswerter Weise zugänglich gemacht. Da ich unabhängig von den Herren Boegehold und Herzberger — auf einem etwas anderen Weg — zu wesentlich gleichen Resultaten gelangt bin, erübrigt deren Mitteilung im einzelnen. Doch habe ich entsprechende Formeln auch noch für einen Fall entwickelt, den die genannten Verfasser nicht behandelt haben. Vorbehaltlich einer ausführlicheren Darstellung mögen daher an dieser Stelle nur die über die eingangs genannte Arbeit (der ich auch die Bezeichnungen angepaßt habe) hinausgehenden Ergebnisse kurz mitgeteilt werden.

Wenn über die einem seitlichen Nachbarpunkt des axialen Objektpunktes bildseitig entsprechende Kaustik keine weitere die volle Allgemeinheit beschränkende Voraussetzung mehr gemacht wird, als daß sie im Meridianschnitt bezüglich einer Geraden, der Nebenachse, noch symmetrisch sei (womit also die Isoplanasiebedingung gleichfalls als erfüllt angenommen wird), ist die Definition je einer sagittalen und meridionalen Krümmungsfunktion noch sinnvoll möglich. Die zu einer durch u, u' gegebenen Öffnung gehörenden Krümmungsradien auf der Bildseite werden durch die Bestimmung festgelegt, daß sie sich auf solche die Nebenachse schneidende Strahlen der seitlichen Kaustik beziehen, die mit der Nebenachse gleiche Winkel einschließen, wie die damit verglichenen Strahlen der axialen Bildkaustik mit der Achse des betrachteten zentrierten optischen Systems.

Es ist dann die sagittale und meridionale Krümmungsfunktion gegeben durch

$$\left.\begin{aligned} \Gamma_s &= \int_0^{n^2 \sin^2 u} \left(\frac{K'(u)}{n' R'_s \cos u'} - \frac{1}{n R_s \cos u} \right) d(n^2 \sin^2 u) \\ \text{und} \qquad \Gamma_m &= \int_0^{n^2 \sin^2 u} \left(\frac{K'(u)}{n' R'_m \cos u'} - \frac{1}{n R_m \cos u} \right) d(n^2 \sin^2 u), \end{aligned}\right\} \qquad \text{(I)}$$

wo lediglich $K'(u)$ noch einer Erklärung bedarf: Man projiziere die dem axialen Objektpunkt entsprechenden meridionalen Bildpunkte (Berührungspunkte der Bildstrahlen mit der Kaustik) je senkrecht zum Bildstrahl auf die Systemachse. Es ist dann $1/K'(u)$ der Quotient aus den Abständen

der so erhaltenen Punkte und denen der sagittalen Bildpunkte je vom Schnittpunkt der Nebenachse mit der Systemachse.

Weiter führen wir noch ein

$$\Lambda'_s = \int \cos u' \cdot d\Delta' \quad \text{und} \quad \Lambda'_m = \int \cos u' \cdot d\Delta' + \sin u' \frac{d\Delta'}{du'} = \Lambda'_s + \Delta'_{s,m},$$

womit wir unter den gemachten Voraussetzungen dann allgemein erhalten

$$\left.\begin{aligned} 2V_a^0 &= -\beta'_{s_0} \cdot \varphi_s = \frac{1}{2}\Gamma_s + \frac{\beta_0'^2}{k_0'^2} n' \Lambda'_s - \beta'_0 \cdot \varphi, \\ 2(V_a^0 + 2V_{bb}^0 c) &= -\cos u \cdot \cos u' \cdot \beta'_{m_0} \cdot \varphi_m = \frac{1}{2}\Gamma_m + \frac{\beta_0'^2}{k_0'^2} n' \Lambda'_m - \beta'_0 \cdot \varphi, \end{aligned}\right\} \quad \text{(II)}$$

oder nach $n^2 \sin^2 u$ differenziert:

$$\left.\begin{aligned} \Delta \frac{K(u)}{n R_s \cos u} &= \frac{K'(u)}{n' R'_s \cos u'} - \frac{1}{n R_s \cos u} \\ &= \Gamma'_s = -2 \frac{d\left(\beta'_{s_0} \varphi_s + \frac{\beta_0'^2}{k_0'^2} n' \Lambda'_s\right)}{d(n^2 \sin^2 u)}, \\ \Delta \frac{K(u)}{n R_m \cos u} &= \frac{K'(u)}{n' R'_m \cos u'} - \frac{1}{n R_m \cos u} \\ &= \Gamma'_m = -2 \frac{d\left(\cos u \cos u' \beta'_{m_0} \varphi_m + \frac{\beta_0'^2}{k_0'^2} n' \Lambda'_m\right)}{d(n^2 \sin^2 u)}. \end{aligned}\right\} \quad \text{(III)}$$

Dazu ist zu bemerken, daß für das Objekt weder notwendig $R_m = R_s$ gesetzt werden muß, noch die beiden Radien (oder $R = R_m = R_s$) unabhängig von u zu sein brauchen. Andere Abweichungen auf der Objektseite — insbesondere axiale Aberration (Öffnungsfehler) — sind in der vorliegenden Formulierung nicht berücksichtigt; eine Erweiterung in dieser Richtung — Voraussetzung eines bloß isoplanatischen Zustandes auch für die Objektseite — ist ersichtlich leicht auszuführen. Auch auf die Möglichkeit einer energetischen Deutung soll eben nur hingewiesen werden.

Wetzlar, Optische Werke E. Leitz, 28. Juli 1932.

(Mitteilung aus dem Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken.)

Über die ionisierende Wirkung der mittels Resonanzstrahlung gebildeten metastabilen Neonatome.

Von **F. M. Penning** in Eindhoven (Holland).

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 6. August 1932.)

Die von der Absorption von Resonanzstrahlung herrührenden Ströme zwischen zwei Zylinderelektroden in Neon von etwa 40 mm Druck werden als Funktion der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden und der Argonbeimischung untersucht. In Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen über die Zündspannung des Neons zeigt sich, daß auch hier kleine Beimischungen einen großen Einfluß haben, und zwar ist bei einer Potentialdifferenz von 20 Volt der Strom in Ne + 0,003% Ar 24mal so groß wie in reinem Neon. Während der Strom in reinem Ne einer Auslösung von Elektronen aus der Kathode zuzuschreiben ist, wird die Vergrößerung bei Ne + Ar als Ionisierung durch metastabile Ne-Atome gedeutet. Die Anwendung einer von Langmuir gegebenen Formel auf die Ströme in reinem Ne wird diskutiert. Die Stoßionisierung der bei Ne—Ar im Gase entstehenden Elektronen wird über einen größeren Spannungsbereich untersucht. Dabei ergibt sich ein starker Unterschied zwischen dem Fall, daß der innere Zylinder Kathode, und dem Fall, daß dieser Anode ist. Die Erklärung wird gefunden in der größeren Feldstärke in der Nähe des inneren Zylinders. Wird dies Gebiet von allen im Gas entstehenden Elektronen durchlaufen, so ist die Ionisierung viel stärker als wenn das Feld die umgekehrte Richtung hat. Auf diese Weise erklärt sich auch die schon früher gefundene, viel stärkere Beeinflussung der Zündspannung für den Fall, daß der äußere Zylinder Kathode, als für den Fall, daß dieser Anode ist. Eine gewisse Unregelmäßigkeit in der Charakteristik wird gedeutet als eine Raumladungserscheinung; durch eine rohe Berechnung läßt sich zeigen, daß hier tatsächlich bei Strömen von 10^{-9} Å Raumladungen schon einen beträchtlichen Einfluß ausüben können. Durch Messungen mit einer anders gebauten Röhre wird dies näher bestätigt.

§ 1. Einleitung.

Wenn in einer mit Neon gefüllten Röhre eine Glimm- oder Bogenentladung auftritt, können in einem weit von dieser Entladung entfernten Teil der Röhre oft beträchtliche elektrische Ströme nachgewiesen werden. Langmuir und Found[1]) haben neuerdings die von der Hauptentladung ausgehende Resonanzstrahlung (736 und 744 Å) als Ursache dieser Erscheinung angegeben. Die Resonanzstrahlung wird von den Neonatomen absorbiert, die angeregten Atome können durch Stoß in einen benachbarten metastabilen Zustand übergehen, und nach Langmuir und Found ver-

[1]) I. Langmuir u. C. G. Found, Phys. Rev. **36**, 604, 1930; C. G. Found, u. I. Langmuir, Phys. Rev. **39**, 237, 1932.

ursachen die so gebildeten metastabilen Atome durch Elektronenauslösung[1]) aus der Glaswand oder aus den Elektroden die beobachteten Ströme (vgl. Fig. 1).

In Zusammenhang mit der früher beschriebenen starken Beeinflussung der Zündspannung des Neons durch spurenweise anwesende Verunreinigungen[2]) schien es mir, daß geringe Verunreinigungen des Neons auch hier einen großen Einfluß haben würden. Tatsächlich zeigte sich, daß das bei den weiter unten zu beschreibenden Versuchen der Fall war: bei reinem Neon von 40 mm Druck waren die betreffenden Ströme sehr viel kleiner als in Neon mit z. B. 0,001% Ar; im ersten Fall handelt es sich um eine Elektronenauslösung aus der Kathode (Oberflächeneffekt), im zweiten Fall um eine „Elektronenauslösung" (Ionenbildung) im Gase (Volumeneffekt), und zwar infolge des Vorganges:

Metastabiles Neonatom + Argonatom → Neonatom + Argonion + Elektron.

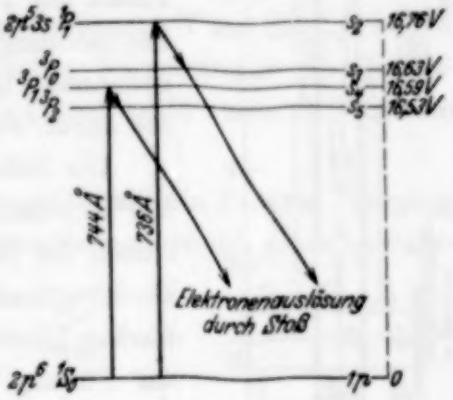


Fig. 1.

Während diese Untersuchungen im Gang waren, erschien eine kurze Veröffentlichung von Kenty[3]), der auf Grund ähnlicher Versuche zu dem gleichen Schluß kommt. In reinem Neon sollen jedoch nach Kenty, im Gegensatz zu der Auffassung von Langmuir und Found, die Ströme direkt photoelektrisch durch die Resonanzstrahlung ausgelöst werden, und zwar soll die Ausbeute dieses Prozesses sehr beträchtlich sein (bei nicht entgastem Ni, Fe und Konstantan 0,05, bei sehr gut entgastem Ni 0,02 Elektronen pro absorbiertes Lichtquant).

§ 2. Apparatur.

Die benutzte Röhre ist in Fig. 2 wiedergegeben. Die Resonanzstrahlung wird ausgesandt von einer Glimmentladung (*K* Kathode, *A* Anode; Stromstärke 5 bis 0,005 mA). Das Drahtnetz *N* konnte zur Abschirmung des Glimmentladungsraumes benutzt werden. Die ausgelösten Ströme wurden

[1]) M. L. E. Oliphant, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 228, 1929; W. Uyterhoeven u. M. C. Harrington, Phys. Rev. **36**, 709, 1930.

[2]) F. M. Penning, ZS. f. Phys. **46**, 335, 1928; **72**, 338, 1931, und andere Arbeiten.

[3]) C. Kenty, Phys. Rev. **38**, 377, 1931; vgl. ebenda **38**, 2079, 1931; **40**, 633, 1932. Bei den Versuchen von Kenty sowohl als von Langmuir und Found war der Gasdruck beträchtlich niedriger.

in dem unteren Teil der Röhre untersucht, von den drei an das Glas angeschmolzenen Chromeisenzylindern Z_1, Z_2, Z_3 (4,6 cm Durchmesser) wurden die zwei äußeren als Schutzzylinder benutzt, der Strom zwischen Z_2 und dem Ni-Stab S (0,2 cm Durchmesser) wurde gemessen. Die Zylinder hatten die besondere, aus der Figur ersichtliche Gestalt (vgl. die Detailzeichnung), damit einer Elektronenauslösung aus der Glaswand, welche eine ganz andere Ausbeute aufweisen könnte, vorgebeugt wurde. Aus den Seitenröhren C konnten nach den Messungen im reinen Ne die erwünschten Ar-Beimischungen eingelassen werden. Zur Berechnung des Prozentsatzes der Beimischung muß der Inhalt der Röhre bekannt sein, dieser wurde durch Beobachtung der Druckerniedrigung in einem Raum bekannten Inhaltes bestimmt, wenn man diesen mit der zuvor evakuierten Röhre in Verbindung setzte.

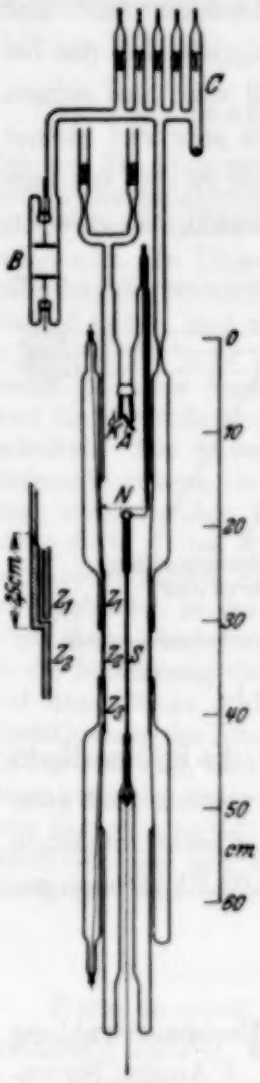


Fig. 2.

Die Röhre wurde während etwa 8 Stunden auf 400° C evakuiert, die Eisenplatte A und die Elektroden der Seitenröhre B (vgl. unten) wurden mittels Hochfrequenzströmen, die Kathode K mittels einer starken Glimmentladung in 15 mm Ne entgast. Das zur Füllung benutzte Neon war, bis auf eine Beimischung von etwa 1% Helium, das wegen seiner

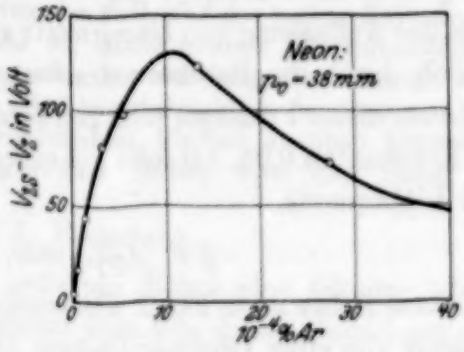


Fig. 3.

hohen Ionisierungsspannung nur wenig Einfluß hat, sorgfältig gereinigt. Die letzten Spuren von Verunreinigungen wurden mittels einer Glimmentladung von einigen mA zwischen K (Kathode) und A (Anode) so gut wie möglich entfernt. Die Reinheit des Neons wurde kontrolliert an die Erhöhung der Zündspannung der Röhre B[1]) durch Bestrahlung. Die bei diesen Versuchen

[1]) Vg. F. M. Penning, ZS. f. Phys. **57**, 723, 1929; Phil. Mag. **11**, 961, 1931; die Anordnung war genau so wie in dieser letzten Arbeit beschrieben wurde.

gefundene Erhöhung durch Bestrahlung ($V_{ZS} - V_Z$) ist in Fig. 3 als Funktion der Beimischung aufgetragen; die Ursache der bei „reinem Neon" noch festgestellten Erhöhung von 3 bis 6 Volt steht nicht ganz fest; falls es sich hier noch um eine Verunreinigung handelt, ist diese äquivalent mit nur 0,00001 bis 0,00002 % Ar. Aus der Höhe der Zündspannung unmittelbar nach der Füllung ist abzuleiten, daß die Verunreinigung des Füllgases, abgesehen von der He-Beimischung, wahrscheinlich geringer als 0,001 % war.

§ 3. Meßmethode.

Untersucht wurde die Wirkung der von der Glimmentladung ausgesandten Resonanzstrahlung im Raum innerhalb des mittleren Zylinders Z_2. Die Kathode K der Glimmentladung, das Drahtnetz N und die Zylinder Z waren geerdet[1]), Z_2 über ein empfindliches Galvanometer mit Nebenschlüssen (vgl. Fig. 4); der Strom nach Z_2 (Potential 0) wurde als Funktion des Stabpotentials V_S gemessen.

Der Abstand von A, K bis Z_2 ist so groß, daß ein direkter Übergang von Ionen und Elektronen aus der Glimmentladung an sich schon unwahrscheinlich ist, außerdem werden sie vom Felde zwischen Z_1 und S fortgenommen. Weiter dient das Drahtnetz N noch zur Abschirmung des Meßraumes; daß dies genügt, folgt aus dem Umstand, daß bei reinem Neon der Strom für eine Stabspannung von z. B. — 25 Volt unverändert blieb, wenn das Netz auf + 50 Volt oder — 50 Volt statt auf 0 Volt gebracht wurde. Bei den größeren Ar-Beimischungen war das nicht immer der Fall, wir kommen darauf in § 5 zurück. Von einer direkten Diffusion metastabiler Atome aus der Glimmentladung kann bei diesem hohen Druck abgesehen werden[2]).

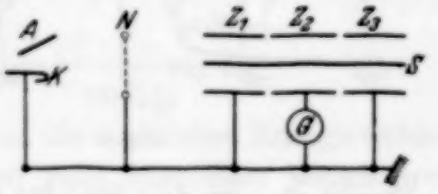


Fig. 4.

§ 4. Charakteristiken im Gebiet von — 50 bis + 50 Volt.

a) Unterscheidung zwischen Auslösung von Elektronen aus der Kathode und Ionisierung im Gase. Die Ströme zwischen Z_2 und S können aus der Kathode ausgelösten Elektronen oder im Gase gebildeten Elektronen und Ionen zuzuschreiben sein. Im ersten Falle erwartet man im allgemeinen,

[1]) Bei höheren Ar-Beimischungen mußte N auf ein positives Potential gebracht werden, um einer Entladung zwischen A und N vorzubeugen.

[2]) H. B. Dorgelo u. T. P. K. Washington, Proc. Amsterdam **30**, 33, 1927.

daß die Größe des Stromes sich ändern wird, wenn man die Stromrichtung kommutiert, außerdem wird bei den benutzten hohen Drucken wegen der Rückdiffusion der Elektronen[1]) erst bei hohen Spannungen Sättigung auftreten. Werden dagegen die Elektronen und Ionen im Gase gebildet, so wird der Strom, abgesehen von Raumladung und Stoßionisierung, rasch gesättigt sein und beim Kommutieren dieselbe Größe beibehalten. Auf einen weiteren Unterschied zwischen den beiden betrachteten Fällen kommen wir in § 6 zurück.

b) Reines Neon. In Fig. 5 ist der Strom[2]) zu Z_2 als Funktion des Stabpotentials V_S bei reinem Neon angegeben; die Stromstärke der bestrahlenden Glimmentladung (K Kathode) war 4,2 mA. Die Charakteristik hat eine stark asymmetrische Form, steigt bei positiven und negativen Spannungen verschieden rasch an und ist namentlich an der positiven Seite schlecht gesättigt; diese schlechte Sättigung ist nicht durch Stoßionisation vorgetäuscht, weil die dafür maßgebende Größe E/p (Feldstärke : Druck) eben an dem Stab für $V_S = 50$ Volt nur 4 Volt/cm · mm beträgt und also noch zu gering ist[3]). Nach den obigen Bemerkungen handelt es sich hier offenbar um eine Elektronenauslösung aus der jeweils als Kathode dienenden Elektrode. Wie aus Fig. 6 hervorgeht, steigt der Zylinderstrom sowohl bei + 50 als bei − 50 Volt mit zunehmendem Glimmstrom (i_{gl}) gleichmäßig an; strenge Linearität wird man hier nicht erwarten, weil die Anregungsbedingungen in der Glimmentladung sich mit der Stromstärke ändern und der Strom nach Z_2 auch davon abhängt, an welchem Punkt von K das Glimmlicht ansetzt bzw. am stärksten ist.

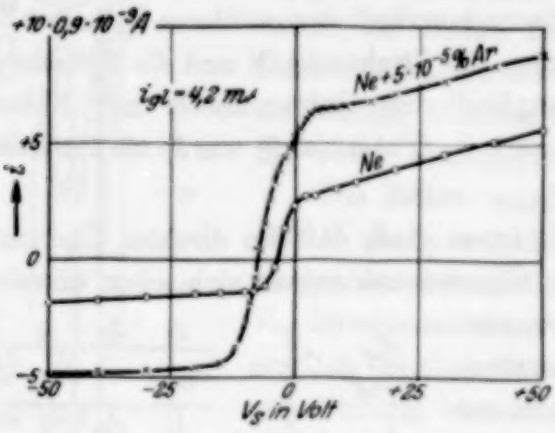


Fig. 5.

Langmuir[4]) hat neuerdings eine einfache Formel zur Berechnung des Stromes angegeben, wenn Elektronen in einem gasgefüllten Konden-

[1]) Vgl. G. Hertz, ZS. f. Phys. **32**, 298, 1925.

[2]) Ein positiver Ionenstrom auf Z_2 zu oder ein Elektronenstrom aus Z_2 wird als positiv bezeichnet.

[3]) F. M. Penning u. M. C. Teves, Physica **9**, 97, 1929; J. S. Townsend u. S. P. Mc Callum, Phil. Mag. **6**, 857, 1928.

[4]) I. Langmuir, Phys. Rev. **38**, 1656, 1931.

sator mit einer gewissen Anfangsgeschwindigkeit aus einer der Elektroden ausgelöst werden:

$$i = \frac{16\pi}{3} I_0 \lambda C \frac{V/V_0}{\log (V_0 + V_1)/V_0}$$

(I_0 = Anzahl der in der Sekunde auf 1 cm² von der Kathode emittierten Elektronen, V_1 = Potentialdifferenz zwischen den Elektroden, V_0 = Austrittsenergie der Elektronen in Volt, λ = freie Weglänge der Elektronen, C = Kapazität des Kondensators, log = natürlicher Logarithmus). Man könnte versuchen, diese Formel hier anzuwenden. Es entstehen dabei jedoch folgende Schwierigkeiten:

1. Die Austrittsgeschwindigkeit der ausgelösten Elektronen ist unbekannt[1]).

2. Die freie Weglänge λ der Elektronen, welche bei der Langmuirschen Formel konstant gedacht wird, ändert sich bei Neon gerade im Energiegebiet von 0 bis 10 Volt sehr beträchtlich[2]).

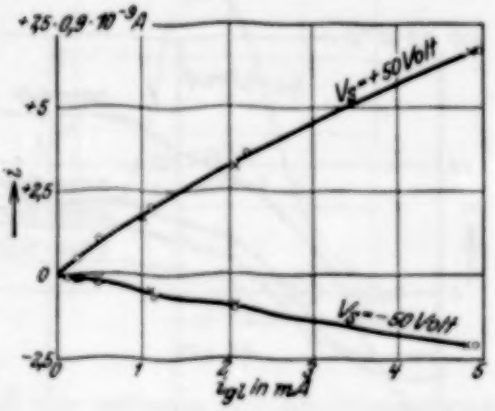


Fig. 6.

3. Bei der Ableitung dieser Formel sind die elastischen Energieverluste außer Betracht gelassen; im vorliegenden Falle sind diese jedoch groß. Die Zahl der Zusammenstöße eines Elektrons, das die Anode erreicht, ist nach Harries und Hertz[3]) im Mittel etwa $\frac{1}{2}(d/\lambda)^2$ (d = Elektrodenabstand), was hier eine Zahl von etwa 10^6 ergibt. Das Elektron verliert beim Stoß im Mittel den Teil $2\,m/M = 5{,}4 \cdot 10^{-5}$ seiner Energie (m und M bzw. = Masse des Elektrons und des Neonatoms), und da der Verlust der Austrittsenergie genügt um eine Rückkehr auf die Kathode unmöglich zu machen, so ist klar, daß der Anodenstrom beträchtlich größer ist als man ohne elastische Energieverluste berechnen würde[4]).

4. Für Stabpotentiale oberhalb etwa 18 Volt muß den unelastischen Energieverlusten Rechnung getragen werden; bei dem benutzten Druck

---

[1]) Nach M. L. E. Oliphant (a. a. O.) soll sie für metastabiles He und heißes Mo im Mittel etwa 4 Volt sein; auch W. Uyterhoeven u. M. C. Harrington (a. a. O.) kommen zu Austrittsgeschwindigkeiten von einigen Volt.

[2]) R. Kollath, Phys. ZS. **31**, 985, 1930.

[3]) W. Harries u. G. Hertz, ZS. f. Phys. **46**, 177, 1927.

[4]) Bei den Versuchen von Langmuir und Found ist dieser Einfluß wegen des kleineren Gasdrucks beträchtlich geringer.

von 40 mm wird die Elektronenenergie den Betrag 18,5 Volt[1]) nicht wesentlich überschreiten; in bezug auf die Rückdiffusion ist dann die Äquipotentialfläche von $\pm$ 18,5 Volt als Anode zu betrachten.

5. Ein Teil der Ströme für „reines Neon" ist doch vielleicht noch einer ganz geringen Verunreinigung (äquivalent mit etwa 10^{-5} % Ar) zuzuschreiben (vgl. § 2 am Schluß).

Aus diesen Gründen sehen wir davon ab, den Verlauf der Charakteristiken in reinem Neon mit den theoretisch zu erwartenden zu vergleichen; wir bemerken nur, daß nach der Langmuirschen Formel der Strom bei — 20 Volt $^1/_{70}$ des Sättigungsstromes sein soll und in Wirklichkeit nach den obigen Bemerkungen ein beträchtlich größerer Bruchteil ist.

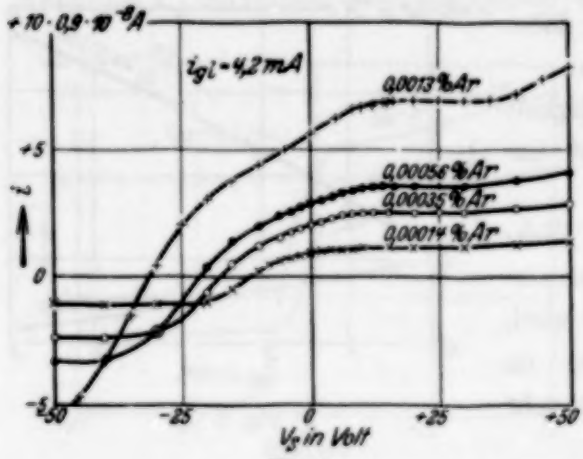


Fig. 7.

c) Neon-Argongemische. In Fig. 5 ist ebenfalls die Charakteristik, welche nach Beimischung von 0,00005 % Ar (Volumprozent) erhalten wurde, eingetragen. Aus der Vergleichung der beiden Charakteristiken geht sofort hervor, daß der Strom bei positiven und negativen Spannungen zufolge der Beimischung um einen gleichen Betrag zunimmt. Es handelt sich hier offenbar um die im Gase von den metastabilen Ne-Atome gebildeten Ar-Ionen und Elektronen. Die Charakteristiken für 1,5- bis 15 milliontel Argon sind in der Fig. 7 in kleinerem Maßstab wiedergegeben; bei den größeren Beimischungen sind die Sättigungswerte für negative und positive Potentiale einander gleich, weil dort der aus den Elektroden ausgelöste Strom in bezug auf den Totalstrom vernachlässigt werden kann. Auf die Verschiebung des Punktes $i = 0$ längs der V-Achse kommen wir in § 5 zurück.

In Fig. 8a (linear) und 8b (semilogarithmisch) ist der Strom i zu Z_2 für $V_S = +20$ Volt als Funktion der Argonbeimischung aufgetragen. Die Stromstärke i_{gl} der bestrahlenden Glimmentladung (K Kathode) betrug

[1]) F. M. Penning, ZS. f. Phys. **41**, 769, 1927; M. J. Druyvesteyn, ebenda **64**, 781, 1930; **73**, 33, 1931; in dem oben betrachteten Falle ist E/p noch beträchtlich geringer, so daß dabei die Grenze der Elektronengeschwindigkeit vielleicht schon bei etwa 17 Volt liegt.

dabei immer 4,2 mA. Aus den Charakteristiken der Fig. 7 ist ersichtlich, daß die von der Ionisierung im Gase herrührenden Ströme bei diesem Werte von V_S schon gesättigt sind. Das Netzpotential lag immer in dem Gebiet, wo sein Wert die Größe von i nicht beeinflußte. Fig. 8 gibt also direkt Aufschluß über den Anstieg der Ionenbildung innerhalb Z_2 bei zunehmender Argonbeimischung.

Die Punkte der Fig. 8 beziehen sich jedoch nicht auf dieselbe Dichte der Resonanzstrahlung innerhalb Z_2. Zwar wird die direkte Anregung des

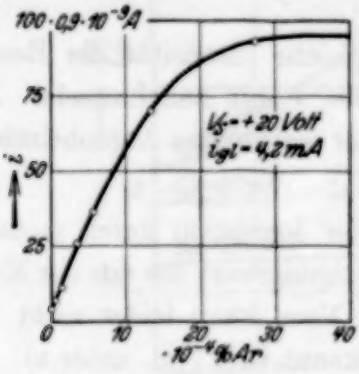


Fig. 8a.

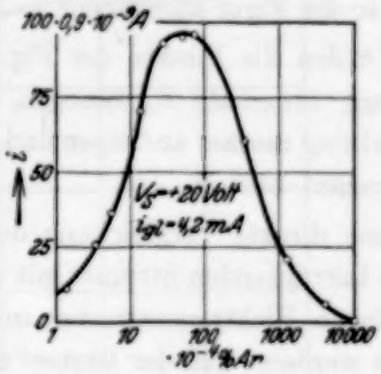


Fig. 8b.

Neonglimmlichtes durch Elektronenstoß von geringen Argonbeimischungen wenig beeinflußt[1]), die Quanten der Resonanzstrahlung können jedoch, bevor sie Z_2 erreichen, absorbiert werden und sodann zur Entstehung metastabiler Atome und sekundärer Resonanzstrahlung führen. Nimmt die Argonbeimischung zu, so wächst die Wahrscheinlichkeit für die Vernichtung der metastabilen Atome durch Stoß mit Argonatomen, und die Intensität der sekundären Resonanzstrahlung nimmt ab. So erklärt sich die Abnahme von i in Fig. 8b bei größeren Argonbeimischungen[2]). Daß i für 1% Ar

[1]) Nach Druyvesteyn (ZS. f. Phys. **57**, 292, 1929) treten im Spektrum des Glimmlichtes von Ne mit (bis 3%) Ar fast nur die Neonlinien auf; die blaue Aureole, welche nach Druyvesteyn wahrscheinlich als Rekombinationsleuchten zu deuten ist, zeigt das Argonspektrum. Vgl. M. J. Druyvesteyn u. N. Warmoltz, ZS. f. Phys. **68**, 378, 1931. Spektralaufnahmen und Intensitätsmessungen des gelben und roten Teiles des Spektrums mittels einer Photozelle zeigten, daß auch bei dem hier benutzten hohen Druck die Intensität der Neonlinien nicht stark von der Argonbeimischung (bis zu 3%) abhängt.

[2]) Daß die Abnahme des Stromes von der Absorption der Resonanzstrahlung durch Ar-Atome im Grenzkontinuum herrührt, ist unwahrscheinlich. Für die Alkaliatome wurde in diesem Falle an der Grenze des Kontinuums experimentell ein atomarer Absorptionskoeffizient von der Größenordnung 10^{-19} gefunden (F. L. Mohler u. C. Boeckner, Bur. of Stand. Journ. of Res. **3**, 303, 1929; B. Trumpy, ZS. f. Phys. **71**, 720, 1931). Nehmen wir hier denselben Wert an, so würde das bei der hier benutzten Röhre (Wegstrecke 21 cm) für 0,1 bzw. 1% Ar eine Absorption von nur 0,3 bzw. 3% ergeben.

sehr klein geworden ist, zeigt, daß praktisch alle Resonanzstrahlung, welche in reinem Neon Z_2 erreicht, unterwegs wenigstens einmal absorbiert und wieder remittiert worden ist.

Der Strom, welcher für Ne + 1% Ar noch übrig ist, muß der Resonanzstrahlung des Argons zugeschrieben werden, die Gestalt der Charakteristik zeigt hierbei nämlich, wie beim reinen Ne, daß die Elektronen aus den Elektroden ausgelöst werden (vgl. unter a). Bei noch höheren Ar-Beimischungen (1 bis 10%) nimmt diese Elektronenauslösung zu und i steigt wieder an (nicht in der Figur angegeben).

Würden die Punkte der Fig. 8 auf gleiche Intensität der Resonanzstrahlung innerhalb Z_2 bezogen, so würde i mit zunehmender Argonbeimischung rascher ansteigen und von einer bestimmten Argonbeimischung ab konstant bleiben.

Eine direkte Vergleichung des von der Ionisation durch metastabile Atome herrührenden Stromes mit dem Sättigungswert des aus der Kathode ausgelösten Elektronenstromes in reinem Neon kann leider nicht durchgeführt werden, weil der letztere nicht bekannt ist[1]) (vgl. unter a). Auch geben diese Versuche keinen Aufschluß über die Frage, ob die Elektronen photoelektrisch oder durch metastabile Atome freigemacht werden (vgl. § 1).

§ 5. Der Einfluß von Raumladungen.

Wir kommen jetzt zurück auf die merkwürdige Verschiebung des Punktes $i = 0$ der Fig. 7 bei zunehmender Argonbeimischung. Bei 0,0015% Ar ist der Strom für $V_S = -30$ Volt noch positiv und läuft also in entgegengesetzter Richtung wie dem Feld entsprechen würde; es treffen mehr positive Ionen als Elektronen auf den Zylinder. Wird der Glimmstrom i_{gl} niedriger gewählt, so bekommt man die in Fig. 9 dargestellten Kurven; erst bei 5 μA wird der Verlauf normal. Auf Grund dieser Figur liegt es nahe, an den Einfluß von Raumladungen zu denken, und zwar könnte dann die Erscheinung auf folgende Weise gedeutet werden.

In Fig. 10 ist der Potentialverlauf zwischen Z und S für den raumladungsfreien Fall durch die Kurve 1 wiedergegeben. Dem Einfluß positiver Raumladung zufolge kann diese Kurve so geändert werden, daß ein Maximum

---

[1]) Man könnte diese für reines Neon bei geringerem Gasdruck bestimmen, wenn z. B. ein Drahtnetz unmittelbar vor dem Zylinder angebracht würde. Würden die Elektronen photoelektrisch ausgelöst, so erhielte man auf diese Weise auch für Ne—Ar-Gemische ein direktes Mittel zur Bestimmung der Intensität der Resonanzstrahlung innerhalb Z_2.

auftritt[1]) (Kurve 3), sodann werden die Ionen rechts von diesem Maximum zu S, links davon zu Z gehen. Auf diese Weise würde also der positive

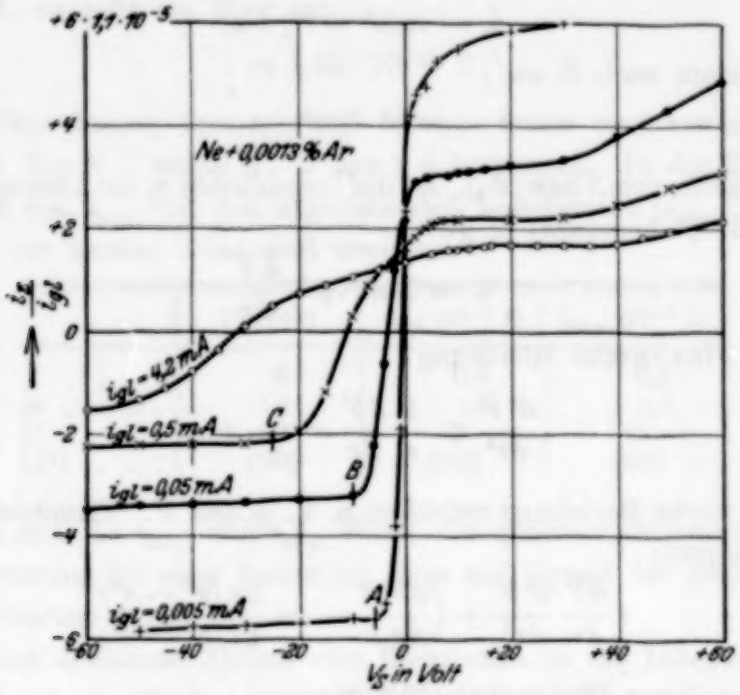


Fig. 9.

Strom nach Z sich erklären lassen. Die rechts von N entstehenden Elektronen können Z noch erreichen, die links von N entstehenden nicht, ein kleines Feld in der Längsrichtung des Zylinders genügt jedoch, um diese Elektronen seitwärts abzuführen.

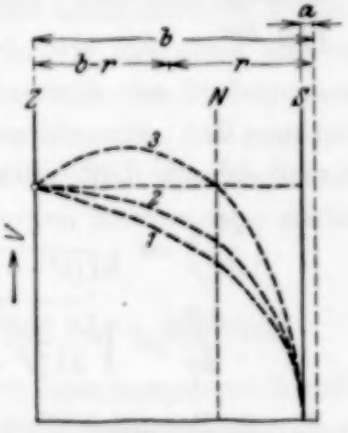


Fig. 10.

Es ist nun noch zu zeigen, daß bei den benutzten sehr kleinen Strömen tatsächlich Raumladungen von genügender Größe auftreten können. Wir berechnen dazu, wie groß der Ionenstrom sein muß, damit der Potentialgradient an der Oberfläche von Z gerade Null ist (Kurve 2), in diesem Fall ist der Strom zu Z eben gesättigt (Punkte A, B, C der Fig. 9). Die Raumladung der Elektronen wird vernachlässigt. Wir nehmen an, daß im Innern des Zylinders Z_2 mittels Resonanzstrahlung überall die gleiche Zahl n Ionen pro Kubikzentimeter

[1]) Beim Niedervoltbogen wurde ein derartiges Maximum nachgewiesen von Compton und Eckart (Phys. Rev. **25**, 139, 1925); vgl. M. J. Druyvesteyn, ZS. f. Phys. **64**, 781, 1930.

gebildet wird[1]). Durch eine Zylinderfläche mit dem Radius r und der Höhe 1 fließt dann der Ionenstrom:

$$i_r = \pi (b^2 - r^2)\, l\, n;$$

der Totalstrom nach S ist

$$i = \pi (b^2 - a^2)\, l\, n$$

(a und b Radius von S bzw. Z_2). Ist die Ionendichte ϱ, die Ionengeschwindigkeit $k\,dV/dr$ (k konstant) so gilt:

$$i_r = 2\pi r l \varrho k \frac{dV}{dr}.$$

Die Poissonsche Gleichung

$$\frac{d^2V}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dV}{dr} = -4\pi\varrho$$

liefert die vierte Beziehung zwischen n, i_r, ϱ und V. Eliminierung von n, i_r und ϱ ergibt:

$$r\frac{dV}{dr}\frac{d^2V}{dr^2} + \left(\frac{dV}{dr}\right)^2 = -\frac{2i(b^2 - r^2)}{kl(b^2 - a^2)}.$$

Als Lösung dieser Gleichung erhält man:

$$\left(\frac{dV}{dr}\right)^2 = -\frac{i(2b^2 - r^2)}{kl(b^2 - a^2)} + \frac{C}{r^2}.$$

Es fragt sich nun, wann für $r = b$, $dV/dr = 0$ wird. Offenbar ist das der Fall für

$$C = \frac{ib^4}{kl(b^2 - a^2)},$$

wodurch die Differentialgleichung übergeht in:

$$\left(\frac{dV}{dr}\right)^2 = \frac{i}{kl(b^2 - a^2)}\left(\frac{b^4}{r^2} - 2b^2 + r^2\right) = \frac{i}{kl(b^2 - a^2)}\left(\frac{b^2}{r} - r\right)^2,$$

$$\frac{dV}{dr} = \sqrt{\frac{i}{kl(b^2 - a^2)}}\left(\frac{b^2}{r} - r\right).$$

V_1, die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden, ergibt sich aus:

$$V_1 = \int_a^b \frac{dV}{dr}\, dr = \sqrt{\frac{i}{kl(b^2 - a^2)}}\left(b^2 \log\frac{b}{a} - \frac{b^2 - a^2}{2}\right).$$

---

[1]) Wegen der asymmetrischen Anordnung ist das in Wirklichkeit nicht genau der Fall.

Der Wert von k ist aus den Beweglichkeitsbestimmungen Druyvesteyns[1]) für Ar^+ in Ne abzuleiten; wird in der letzten Formel i in Amp., V_1 in Volt ausgedrückt, so geht sie über in:

$$i = 1{,}23 \cdot 10^{-11}\ V_1^2.$$

Diese Berechnung kann geprüft werden, wenn man aus den Werten von V_1 aus Fig. 9 (Punkte A, B usw.) i berechnet. In der Tabelle sind diese Werte von $i_{ber.}$ mit den experimentell bestimmten ($i_{exp.}$) verglichen; die Zahlen der letzten Zeile sind unsicher.

	V_1 (Volt)	$i_{ber.}$ (10^{-9} A)	$i_{exp.}$ (10^{-9} A)
A	6	0,4	0,2
B	10	1,2	1,4
C	25	8	10
(D) . . .	(70)	(60)	(63)

Es ergeben sich für $i_{ber.}$ und $i_{exp.}$ Werte der gleichen Größenordnung; die Übereinstimmung ist eben besser als man auf Grund der gemachten Annahmen erwarten dürfte.

Der oben erwähnte Abfluß von Elektronen in der Längsrichtung des Zylinders kann stattfinden, wenn das Drahtnetz sich auf einem nicht zu stark negativen Potential befindet. Tatsächlich zeigte sich, daß der Zylinderstrom für $V_S = -20$ Volt ($i_{gl} = 4{,}2$ mA) rasch abnahm, wenn die Spannung des Drahtnetzes unterhalb -10 Volt gebracht wurde; unter diesen Umständen erhielt die Kurve der Fig. 9 eine mehr normale Form. Bei negativen Drahtnetzspannungen treten jedoch, wie mit einer anders gebauten Röhre festgestellt wurde, in der Charakteristik des Stabstromes wieder Abweichungen auf (vgl. § 7). Es sei übrigens bemerkt, daß man bei einer genügend hohen Potentialdifferenz zwischen Z und S von all diesen Effekten unabhängig ist, die Schlüsse des § 4 werden hiervon also nicht beeinflußt.

§ 6. *Die Charakteristiken im Gebiet von -300 bis $+300$ Volt.*

Wenn die Charakteristiken über einen größeren Spannungsbereich aufgenommen werden, zeigt sich ein eigentümlicher Unterschied zwischen dem „positiven" Teil (bei positiven Werten von V_S) und dem „negativen" Teil. In Fig. 11 sind davon einige Beispiele angegeben. Der von der Ionisation durch metastabile Atome herrührende Stromanteil bleibt in dem Bereich von -25 bis -200 Volt fast konstant, während er zwischen $+25$ und

[1]) M. J. Druyvesteyn, ZS. f. Phys. **73**, 33, 1931.

+ 200 Volt stark ansteigt. Diese Erscheinung wird von der zylindrischen Elektrodenanordnung, wodurch das Feld an dem Stab konzentriert ist, verursacht. Demzufolge werden die Elektronen nur in der unmittelbaren Nähe des Stabes Neonatome ionisieren. Es werden überall im Gase pro Kubikzentimeter etwa gleichviel Elektronen entstehen; ist der Stab positiv, so passieren diese Elektronen *alle* das starke Feld um den Stab und werden also bei höheren Werten von V_s eine beträchtliche Stoßionisierung bewirken, ist dagegen der Zylinder positiv, so passieren nur die wenigen Elek-

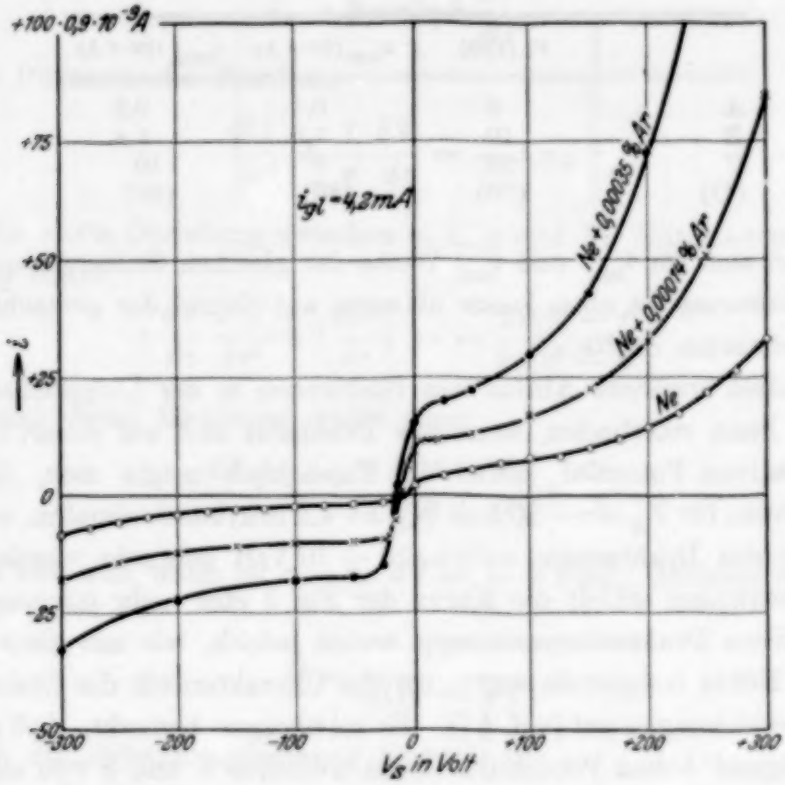


Fig. 11.

tronen, welche in der unmittelbaren Nähe des Stabes entstehen, das starke Feld um den Stab, der Stromanstieg durch Stoßionisierung bleibt also gering.

Hiermit hängt auch zusammen, daß, wie schon früher beobachtet wurde[1]), die Zündspannung mit dem Zylinder als Kathode sehr viel stärker von geringen Beimischungen beeinflußt wird als die Zündspannung mit dem Stab als Kathode. In Fig. 12 sind die beiden Zündspannungen bei der

[1]) F. M. Penning, Phil. Mag. **11**, 961, 1931, Fig. 8; die oben erwähnte Erklärung wurde in dieser Arbeit schon als eine Möglichkeit genannt, sie erhält durch die jetzt vorliegenden neuen Beobachtungen eine starke Stütze.

hier benutzten Röhre für beide Schaltungen angegeben; allerdings brannte dabei eine bestrahlende Glimmentladung (K Kathode), von etwa 4 mA, diese hat jedoch auf die Zündspannung keinen großen Einfluß (höchstens etwa 20 Volt). Bei der Zündung kommt es auf die Ionisierung der von der Kathode ausgehenden Elektronen an. In Neon mit wenig Argon werden von den Elektronen Neonatome angeregt; die dadurch entstandenen metastabilen Atome ionisieren Argonatome. Ist sehr wenig Argon anwesend, so kann ein metastabiles Atom zuerst noch durch Stoß in einen benachbarten nichtmetastabilen Zustand befördert werden und dann unter Aussendung von Resonanzstrahlung in den Grundzustand übergehen. Diese Resonanzstrahlung kann dann wieder an anderer Stelle absorbiert werden und dort in der in Fig. 1 angegebenen Weise die Ionisierung eines Argonatoms durch Stoß hervorrufen. D. h. also, daß das Argonion an einer ganz anderen Stelle gebildet werden kann als wo das ursprüngliche metastabile Atom durch Elektronenstoß gebildet ist. Auf diese Weise kann man sich vorstellen, daß die Entstehungsorte der Argonionen mehr oder weniger gleichmäßig über den ganzen Raum innerhalb des Zylinders verteilt werden, und in Zusammenhang mit den obigen Bemerkungen ist es dann unmittelbar klar, daß die zusammen mit den Argonionen gebildeten Elektronen in dem Falle: Stab negativ viel weniger ionisieren als in dem Fall: Zylinder negativ, und daß also in der letzteren Schaltung eine stärkere Erniedrigung der Zündspannung beobachtet wird.

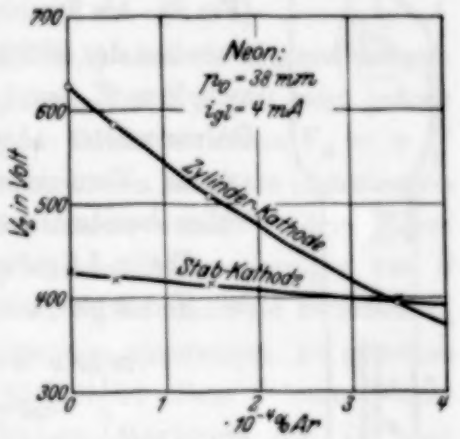


Fig. 12.

§ 7. Versuche mit einer anderen Elektrodenanordnung.

Bei der Elektrodenanordnung der Fig. 2 mißt man nur den Strom zu dem Zylinder Z_2, und man hat keine direkte Kontrolle, ob Ladungsträger von außen in den untersuchten Raum innerhalb Z_2 eintreten oder diesen Raum seitwärts verlassen. In § 5 wurde schon ein Beispiel dieses letzteren Fehlers erwähnt. Mißt man dagegen den Strom nach jeder der beiden Elektroden und findet man dafür gleiche Werte, so darf man annehmen, daß der genannte Fehler nicht auftritt; der Fall, daß über einen größeren Spannungsbereich gleich viele Elektronen und Ionen ein- oder austreten, kann als zu unwahrscheinlich außer Betracht bleiben.

Um den Strom in beide Richtungen messen zu können, muß auch die innere Elektrode S (Fig. 2) unterteilt sein. Das ist bei der in Fig. 13 wiedergegebenen Röhre der Fall; die Innenzylinder S_1, S_2 und S_3 sind durch Glasringe R voneinander isoliert, die Zufuhrdrähte sind isoliert im Innern der Zylinder untergebracht (die isolierenden Glasröhrchen sind in der Zeichnung fortgelassen). Die Außenzylinder Z_1, Z_2, Z_3 haben bei dieser Röhre eine einfachere Form als früher (Fig. 2). Als Strahlungsquelle dient hier eine Bogenentladung zwischen der Glühkathode K und der Anode A. Der Strom zwischen Z_2 und S_2 wird gemessen, indem man das Galvanometer abwechselnd mit Z_2 und S_2 verbindet; zwecks Vermeidung von Leckströmen wird dabei ein früher beschriebener[1]) Umschalter benutzt.

Fig. 13.

Die in § 5 gefundenen Resultate wurden bei orientierenden Versuchen mit der neuen Röhre bestätigt. Fig. 14

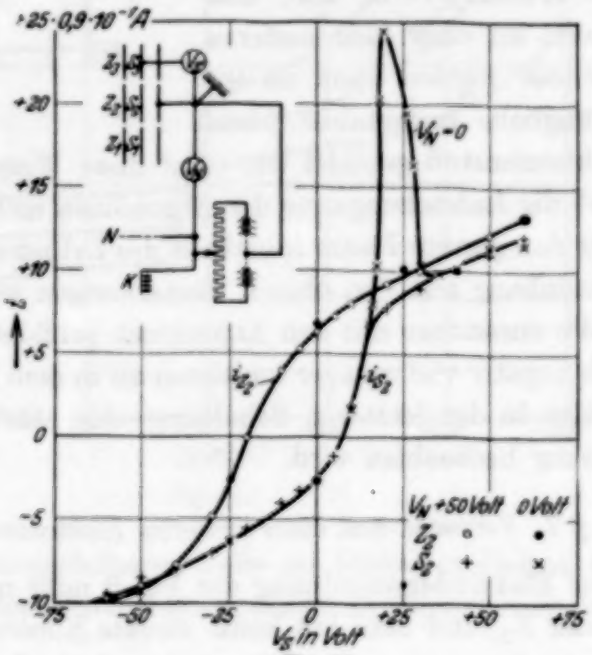


Fig. 14.

bezieht sich auf eine bestrahlende Bogenentladung von 100 mA in 10 mm Ne + 0,0015 % Ar. Das Drahtnetz war wieder auf demselben Potential wie die Kathode der Bogenentladung, die Potentialdifferenz V_N zwischen Kathode und Drahtnetz einerseits und dem geerdeten Zylinder Z anderer-

[1]) F. M. Penning, Proc. Amsterdam **33**, 841, 1930.

seits konnte jedoch geändert werden. Fig. 14 gibt die Ströme i_{Z_2} und i_{S_2} nach Z_2 bzw. S_2 als Funktion von V_S wieder. Für $V_N = -50$ Volt sind die beiden Ströme für größere Werte von V_S einander nahezu gleich[1]), zwischen $V_S = -50$ und $V_S = +20$ Volt treten jedoch beträchtliche Differenzen auf, was, in Übereinstimmung mit den Bemerkungen des § 5, als ein Abwandern der Elektronen aus dem Raum zwischen Z_2 und S_2 gedeutet werden kann. Für einen 100mal geringeren Wert von i_{S_2} und i_{Z_2} sind die beiden Ströme über den ganzen Spannungsbereich einander nahezu gleich.

Für $V_N = +10$ Volt (Bogenstrom 100 mA) sind die Kurven wesentlich dieselben (nicht in der Figur angegeben), für $V_N = 0$ zeigt jedoch die Kurve für i_{S_2} eine starke Abweichung im Gebiet zwischen $V_S = +10$ bis $V_S = +30$ Volt. Diese ist den von außen in den Meßraum eintretenden Elektronen zuzuschreiben, und zwar Elektronen, welche in dem Raum zwischen N und S_1 gebildet und bei positiven Stabspannungen von S angezogen werden. Bei kleinen Werten von V_S ist das Feld zwischen Z_1 und S_1 nicht stark genug um diese Elektronen abzufangen, sie gelangen also zum Teil noch auf S_2; für $V_S > 35$ Volt ist diese Störung wieder verschwunden. Bei $V_N = -10$ Volt ist das Maximum von i_{S_2} noch stärker, auch die anderen Teile der Charakteristik ändern sich dabei. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Messungen mit dieser neuen Röhre die Auffassungen des § 5 bestätigen.

Den Herren C. J. J. Addink und J. Moubis danke ich für ihre Hilfe bei diesen Versuchen.

Eindhoven, den 6. Juli 1932.

---

[1]) Der noch bestehende Unterschied ist vielleicht einer nicht genügend genauen Zentrierung der Anordnung oder einer Elektronenauslösung aus dem Glas zuzuschreiben. Es sei noch bemerkt, daß bei diesen orientierenden Versuchen die Genauigkeit der Messungen beträchtlich geringer war als bei denen der vorigen Paragraphen.

Über die Relaxationszeit geglühter Kupfer- und Aluminiumdrähte bei Torsionsschwingungen.

Von **Dankwart Schenk** in Frankfurt (Main).

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 12. August 1932.)

Es wird die Relaxationszeit von geglühten Kupfer- und Aluminiumdrähten bei Torsionsschwingungen untersucht. Es zeigt sich, daß die Größe der Relaxationszeit von der Amplitude der Schwingung und von der Glühtemperatur abhängt, was durch Strukturänderungen erklärt werden kann.

Einleitung.

Das elastische und plastische Verhalten eines Werkstoffs ist gekennzeichnet durch seine Dämpfung bzw. durch die daraus bestimmbare Relaxationszeit. R. Becker[1]) gelangt zu einer theoretischen Deutung der „Relaxationszeit", indem er eine plastische Inhomogenität des Materials annimmt, und hat so die Möglichkeit, die Relaxationszeit aus der Frequenzabhängigkeit der Dämpfung von Schwingungen des Werkstoffes zu berechnen. Die einzigen Werte für die Relaxationszeit, die bis jetzt vorliegen, sind von A. Esau[2]) gemessen worden. Er benutzte Torsionsschwingungen und erhält folgende Werte: Für Messing $^1/_{1500}$ sec, für Duraluminium $^1/_{750}$ sec und für Elektron $^1/_{100}$ sec. Dies sind Mittelwerte, wobei die Abhängigkeit der Relaxationszeit von der Amplitude der Schwingung unberücksichtigt bleibt. Für reine Metalle soll die Relaxationszeit größer als $^1/_{10\,000}$ sec sein.

Es ist also noch keineswegs ganz klar, welche Bedeutung die Relaxationszeit für die elastische Schwingung hat und von welchen Faktoren ihre Größe abhängt. Da nun die plastische Inhomogenität für die Größe der Relaxationszeit verantwortlich zu machen ist, so sollte im folgenden untersucht werden, wie sie sich beim Ändern dieser Inhomogenität verhält. Es wurden daher Messungen an den Metallen Kupfer und Aluminium ausgeführt, deren Gefüge durch Behandlung bei verschiedenen Temperaturen verändert wurde.

Das Meßverfahren.

Die verwendete Schwingung und ihre Dämpfungsbestimmung. Die Messungen erfolgten mit Torsionsschwingungen. Der Amplitudenverlauf der freien Schwingung wurde photographisch registriert und die Größe

---

[1]) R. Becker, ZS. f. Phys. **33**, 185, 1925.
[2]) A. Esau, ZS. f. techn. Phys. **12**, 492, 1931.

der Amplituden mit einem Komparator ausgemessen. Die Bestimmung des logarithmischen Dämpfungsdekrements erfolgte nach der Formel:

$$\vartheta = \frac{1}{p-q} \ln \frac{A_p}{A_q}.$$

Hierbei ist A_p die Amplitude am Anfang und A_q die Amplitude am Ende des Intervalls $p - q$. Die jeweilige Intervallgröße richtete sich nach der Linearität des Verlaufs. Die Dämpfung wurde bei verschiedener Frequenz als Funktion der Randverformung γ aufgetragen, wobei $\gamma = r/l \cdot \varphi$ ist (r Radius des zylinderförmigen Probekörpers, l Länge desselben und φ Verdrehungswinkel). Dann ließ sich die Relaxationszeit $1/R$ nach der Formel

$$R = \frac{2}{\pi}\left(\frac{\nu_2 \vartheta_1 - \nu_1 \vartheta_2}{\vartheta_1 - \vartheta_2}\right)$$

bestimmen[1]). Dabei sind ϑ_1 und ϑ_2 die Dekremente, die für die gleiche Verformung γ zu den Frequenzen ν_1 und ν_2 gehören.

Die Probekörper, die bei den Messungen Verwendung fanden, waren Drähte. Sie hatten einen Durchmesser von 1 mm und eine Länge von etwa 20 mm. Die beiden eingespannten Enden des Drahtes waren mit dünnem Kupferdraht umwickelt und verlötet (s. Fig. 1), so daß hier der Durchmesser 2 mm betrug. Das Glühen der Drähte im elektrischen Ofen im Vakuum dauerte jedesmal etwa 3 Stunden, bei Aluminium bei Temperaturen bis 600° und bei Kupfer bis 1000°.

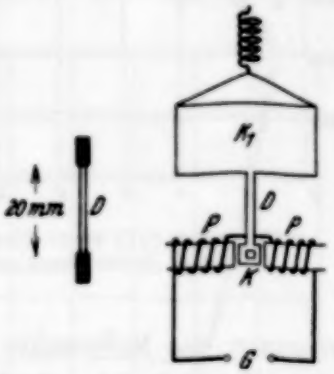


Fig. 1. Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung zeigt Fig. 1. Im Prinzip ist sie dieselbe, wie sie H. Kortum[2]) angegeben hat. Der zu untersuchende Draht D ist mit seinen verlöteten Enden in die Massen K_1 und K eingespannt, wobei letztere den Anker darstellt. Dieser schwingt zwischen den Polen P eines kleinen Elektromagneten, der durch den Wechselstromgenerator G erregt wird, während die obere Masse K_1, die an einer Spiralfeder aufgehängt ist, in Ruhe bleibt. Der Anker trägt einen Spiegel, der das Bild eines hell beleuchteten Spaltes auf einen Registrierapparat reflektiert, auf dem der Spalt abgebildet ist.

Das Trägheitsmoment der oberen Masse K_1 ist 130000 g · cm², das des Ankers 19,3 g · cm². Durch ringförmige Zusatzträgheitsmomente von

[1]) A. Esau, l. c.
[2]) H. Kortum, Techn. Mech. u. Thermodyn. 1, 1930, Heft 8.

gleichen geometrischen Abmessungen aus Kork ($K_K = 0{,}54\ \mathrm{g \cdot cm^2}$) und Messing ($K_M = 17{,}23\ \mathrm{g \cdot cm^2}$) kann die Eigenfrequenz des schwingenden Systems geändert werden. Die Frequenzbestimmung erfolgt aus der Tourenzahl des Generators.

Die Fehler, die bei der Dämpfungsmessung durch die Einspannung oder durch Energieausstrahlung entstanden, wurden untersucht. Fig. 2 zeigt ϑ als Funktion von γ für einen Kupferdraht (Länge $l = 1{,}9$ cm, Radius $r = 0{,}05$ cm) bei zwei verschiedenen Einspannungen. Auf die Streuung der Werte soll später eingegangen werden. Es zeigt sich jedenfalls, daß die Einspannung keinen wesentlichen Einfluß auf die Messung hat.

Fig. 3 veranschaulicht zwei Messungen mit Kupfer in Wasserstoff bei 760 mm (○○○) und bei 15 mm (●●●) Druck. Wie man sieht,

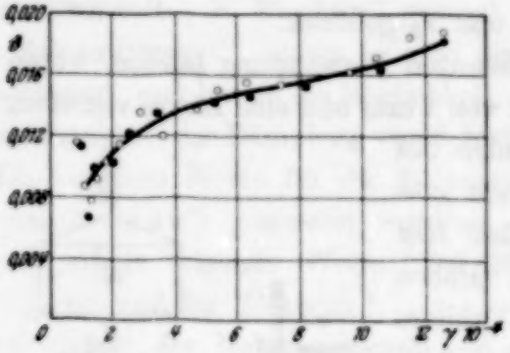


Fig. 2. ○○○ erste Einspannung, ●●● zweite Einspannung.

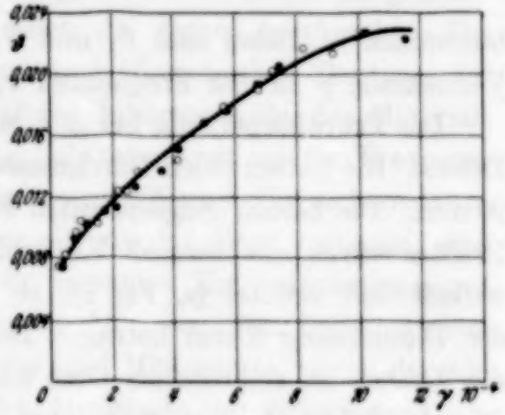


Fig. 3. ○○○ 760 mm Druck, ●●● 15 mm Druck.

stimmen die Meßpunkte für beide Messungen gut überein. Dies besagt aber: Das schwingende System strahlt keine Energie in Form von Schall aus. Da außerdem durch die Aufhängung keine Energie abwandert, wird nur die Materialdämpfung gemessen.

Die einzelne Messung ging jedesmal folgendermaßen vor sich. War der Draht eingespannt, so wurde zuerst die Abklingkurve für K_M (d. h. der Anker trug das Zusatzträgheitsmoment K_M, was der kleineren Frequenz ν_1 entspricht) und dann für K_K (größere Frequenz ν_2) aufgenommen. Danach erfolgte das Glühen der Probe und 12 bis 15 Stunden später wieder Aufnahmen in der geschilderten Weise. Bei den Aufnahmen wurden möglichst geringe Lastwechselzahlen verwendet, um die Struktur nicht zu beeinflussen. Da die Dämpfung mit der Lastwechselzahl im allgemeinen langsam ansteigt, war hierdurch die obige Reihenfolge der Aufnahmen bedingt.

Meßergebnisse.

Es seien nunmehr im folgenden die Meßergebnisse gebracht, die bei Kupfer gewonnen wurden.

Fig. 4 zeigt die $\gamma - \vartheta$-Kurven, d. h. $\vartheta = f(\gamma)$ für den Draht ohne Vorbehandlung (o. V.) Die obere Kurve ist der Aufnahme mit dem Zusatz-

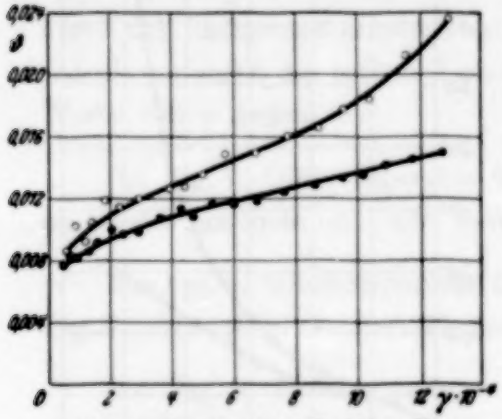


Fig. 4. Kupfer ohne Vorbehandlung.
$R = 220$ (für $\gamma = 10 \cdot 10^{-4}$), $\nu_1 = 47$ sec^{-1}, $\nu_2 = 126{,}5$ sec^{-1}.

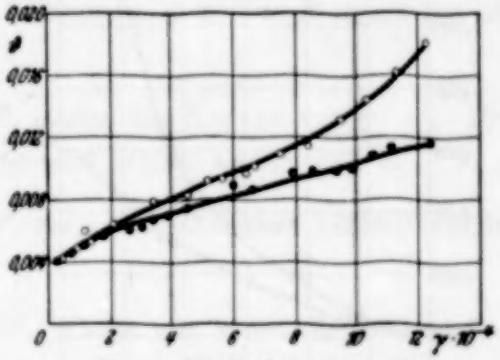


Fig. 5. Kupfer bei 150° geglüht.
$R = 140$ (für $\gamma = 10 \cdot 10^{-4}$), $\nu_1 = 49{,}5$ sec^{-1}, $\nu_2 = 135$ sec^{-1}.

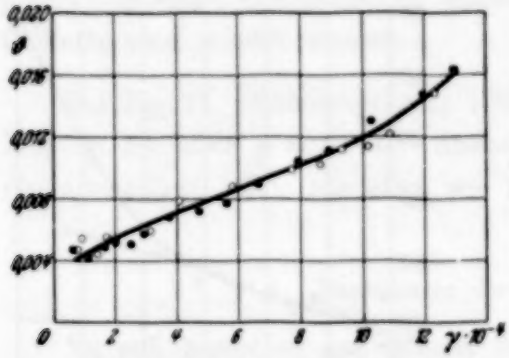


Fig. 6. Kupfer bei 170° geglüht.
$\nu_1 = 49{,}5$ sec^{-1}, $\nu_2 = 131$ sec^{-1}.

trägheitsmoment K_M, also der kleineren Frequenz ν_1, die untere Kurve derjenigen mit K_K, also der größeren Frequenz ν_2 zuzuordnen. Es hat den Anschein, als ob die beiden $\gamma - \vartheta$-Kurven bei kleineren Verformungen zusammenlaufen, d.h. daß R bei kleinen γ-Werten stark anwachsen würde.

Bei Fig. 5 war das Kupfer bei 150° geglüht worden. Die beiden Kurven

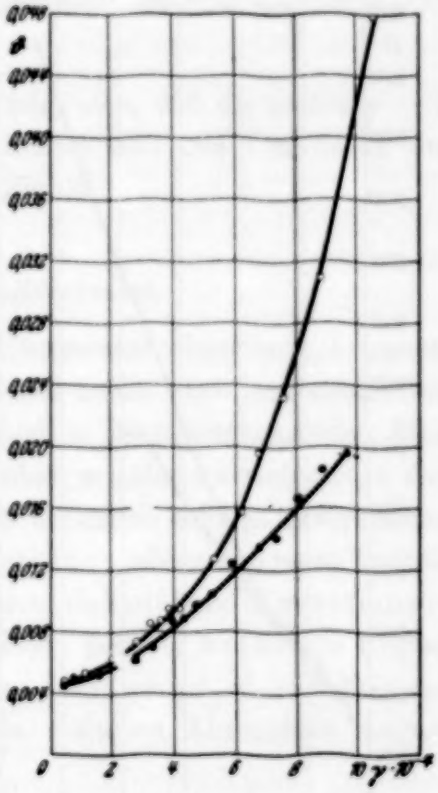


Fig. 7. Kupfer bei 200° geglüht.
$R = 170$ (für $\gamma = 10 \cdot 10^{-4}$), $\nu_1 = 49{,}5$ sec^{-1}, $\nu_2 = 131{,}5$ sec^{-1}.

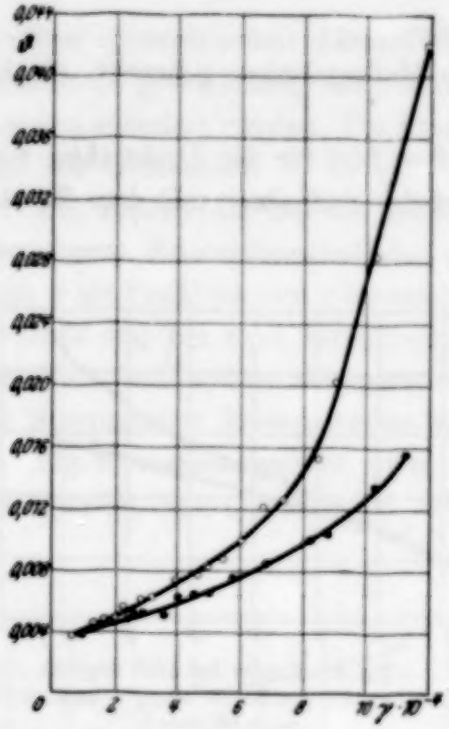


Fig. 8.

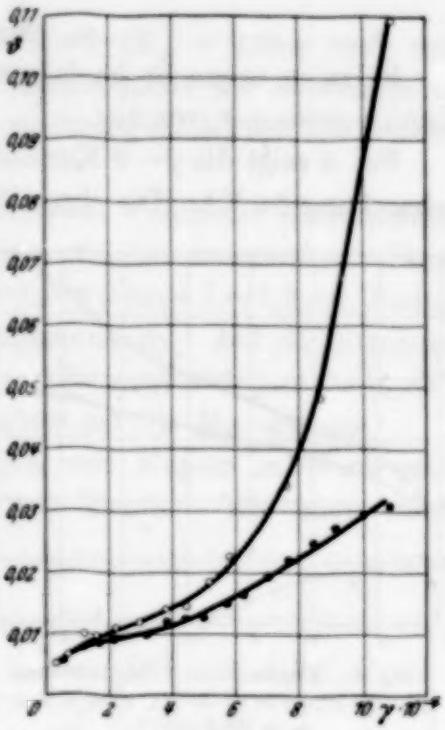


Fig. 9.

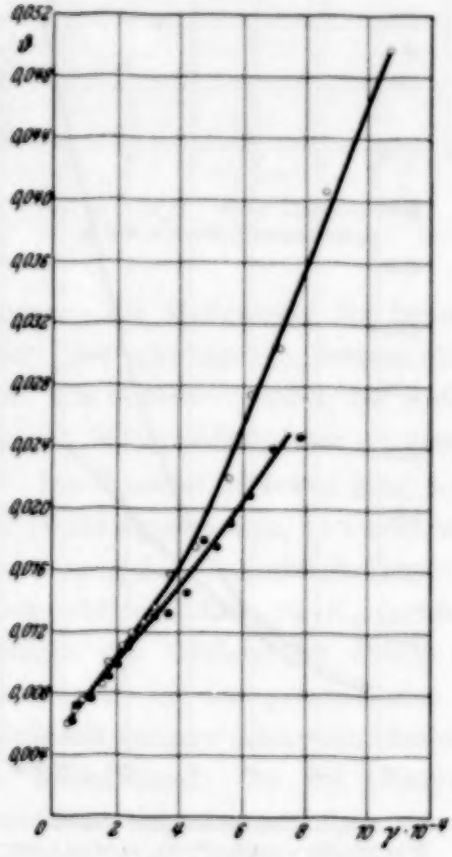


Fig. 10.

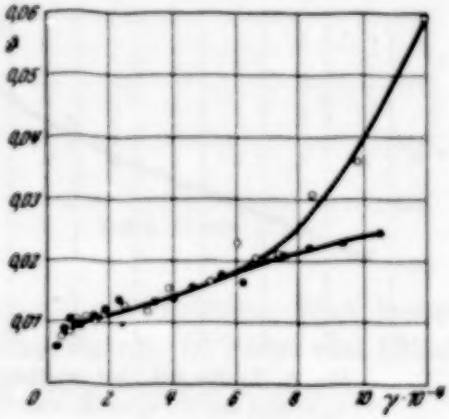


Fig. 11.

Fig. 8. Kupfer bei 340° geglüht.
$R = 170$ (für $\gamma = 10 \cdot 10^{-4}$), $\nu_1 = 48\ \mathrm{sec}^{-1}$, $\nu_2 = 129\ \mathrm{sec}^{-1}$.

Fig. 9. Kupfer bei 600° geglüht.
$R = 140$ (für $\gamma = 10 \cdot 10^{-4}$), $\nu_1 = 52{,}7\ \mathrm{sec}^{-1}$, $\nu_2 = 145\ \mathrm{sec}^{-1}$.

Fig. 10. Kupfer bei 840° geglüht.
$R \approx 140$ (für $\gamma \approx 10 \cdot 10^{-4}$), $\nu_1 = 52\ \mathrm{sec}^{-1}$, $\nu_2 = 133\ \mathrm{sec}^{-1}$.

Fig. 11. Kupfer bei 1000° geglüht.
$R = 140$ (für $\gamma = 10 \cdot 10^{-4}$), $\nu_1 = 50\ \mathrm{sec}^{-1}$, $\nu_2 = 132\ \mathrm{sec}^{-1}$.

laufen bei $\gamma \approx 1 \cdot 10^{-4}$ zusammen. Die ϑ-Werte sind kleiner geworden und der Draht ist weicher als vorher.

Bei Fig. 6, die Glühtemperatur war 170°, macht sich die beginnende Entfestigung bemerkbar. Hier verschwindet, wie Schmid und Wassermann[1]) röntgenographisch gezeigt haben, die Struktur, die der Draht durch den Ziehprozeß erhalten hat. Die ϑ-Werte sind dieselben wie vorher, jedoch verlaufen die beiden Kurven zusammen, d. h. also R strebt für alle Werte von γ gegen ∞.

Bei Fig. 7, Glühtemperatur 200°, laufen die Kurven von $\gamma = 1 \cdot 10^{-4}$ ab wieder auseinander. Die ϑ-Werte sind größer als bei Fig. 5.

Bei Fig. 8, Glühtemperatur 340°, zeigt sich ähnlicher Verlauf wie bei Fig. 7. Die ϑ-Werte sind kleiner.

Bei Fig. 9, Glühtemperatur 600°, erfolgt ein bedeutendes Ansteigen der ϑ-Werte.

Bei Fig. 10, Glühtemperatur 840°, ändert sich der Charakter der $\gamma - \vartheta$-Kurven. Sie verlaufen länger zusammen bis $\gamma \approx 2{,}5 \cdot 10^{-4}$. Die ϑ-Werte sind wieder kleiner.

Bei Fig. 11, Glühtemperatur 1000°, zeigt sich, daß die beiden $\gamma - \vartheta$-Kurven bis etwa $\gamma = 5 \cdot 10^{-4}$ übereinstimmen und erst von da ab auseinandergehen. ϑ-Werte etwa wie bei Fig. 10.

Diskussion der Meßergebnisse.

Es soll zunächst das Wesen der Temperaturbehandlung betrachtet werden. Von dem Ziehprozeß her hat der Draht eine bestimmte Ziehtextur, d. h. die einzelnen Kristalle sind in übereinstimmender Weise zur Drahtachse orientiert. Wie schon oben erwähnt, verschwindet diese Textur bei Kupfer bei etwa 170°. Wird weiterhin zu höheren Temperaturen übergegangen, so beginnt die Rekristallisation; es bilden sich neue Kristalle, die mit höheren Temperaturen größer werden. Schmid und Wassermann[1]) konnten aus Röntgenaufnahmen nachweisen, daß bei Kupfer die Kristalle nach der Rekristallisation eine andere, aber wieder übereinstimmende Orientierung zur Drahtachse einnehmen, während Aluminium hingegen regellos rekristallisiert.

---

[1]) E. Schmid u. G. Wassermann, ZS. f. Phys. **40**, 451, 1927.

In welchem Zusammenhang steht nun die Relaxationszeit $1/R$ oder R mit diesen Strukturänderungen? Das Wesen von R erklärt R. Becker[1]) aus der Annahme einer plastischen Inhomogenität, d. h. das Material besteht aus „harten" und „weichen" Teilchen. v. Wartenberg[2]) identifiziert diese Teilchen bei Metallen im wesentlichen mit den Kristalliten. Wird beim polykristallinen Körper die Kristallstruktur durch Glühen geändert, also die plastische Inhomogenität beeinflußt, so muß damit eine bestimmte Änderung von R parallel laufen.

Bei den oben angeführten Kurven zeigt sich nunmehr folgendes. Im allgemeinen ist R bei größerem γ klein, wird nach kleineren γ hin größer und schließlich unendlich, von dem Punkt ab, wo die beiden $\gamma - \vartheta$-Kurven zusammenlaufen. Von da ab ist die Relaxationszeit gleich Null.

Nach v. Wartenberg ist bei Metalleinkristallen die Relaxationszeit Null bzw. R unendlich. Aus den Messungen folgt demnach: Man muß die Schwingungsbewegung in zwei Teile zerlegen. Erstens in eine Bewegung innerhalb der Kristallite, die auf Gitterdeformationen beruht, und zweitens in den Teil, der in einer Bewegung der einzelnen Kristallite gegeneinander besteht. Wie die Schwingungsbewegung verläuft, das zeigt das Verhalten von R an. Wird R unendlich, so haben wir nur eine Bewegung innerhalb der Kristallite; im anderen Fall hingegen werden sich auch noch die Kristallite im ganzen bewegen. Daher laufen die $\gamma - \vartheta$-Kurven bei einer Verformung in einem Punkt zusammen. Daß dieser Punkt mit höherer Glühtemperatur nach größeren γ wandert, hängt mit dem Kristallwachstum zusammen.

Eine Ausnahme zeigt Fig. 6, wo das Kupfer bei 170° geglüht wurde. Die Relaxationszeit ist überall gleich Null, obgleich doch sicher kein Einkristall vorliegt. Es ist hier wohl der Punkt erreicht, wo die Ziehtextur verschwindet und sich neue Kristallkeime zur Rekristallisation bilden. Die plastische Inhomogenität, die Änderung von „hart" und „weich" im Innern des Drahtes, ist ein Minimum geworden und dementsprechend R so groß, daß es außerhalb der Meßgrenzen liegt.

Die gemessenen Werte von R gehen herunter bis zur Größenordnung 100. Nach A. Esau ist für reine Metalle ein R größer als 10000 zu erwarten. Er hat seine Untersuchungen an Probekörpern ausgeführt, mit einem Durchmesser von etwa 10 mm. Es ist einzusehen, daß dann ein einzelner

---

[1]) R. Becker, l. c.
[2]) H. v. Wartenberg, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 113, 1918.

Kristall eine viel geringere Rolle spielt, als bei einem Durchmesser von nur 1 mm, gleiche Korngröße vorausgesetzt. Im letzteren Fall kann es leicht möglich sein, daß ein Kristall sich über den ganzen Drahtquerschnitt erstreckt. Die bei 170° geglühte Probe hat großes R, weil bei ihr eine plastische minimale Inhomogenität vorliegt. Diese Probe ähnelt im Prinzip denen von A. Esau. Das R hängt also von der Kristallgröße und -struktur ab.

Auch Schmid und Wassermann haben elastische Versuche an bei 1000° rekristallisierten Kupferdrähten gemacht, die jedoch mehr statischer Natur sind. Der Draht wurde tordiert und das Zurückgehen in die Ruhelage beobachtet. Sie fanden keine Relaxationszeit. Rechnet man aus den angegebenen Werten die Verformung aus, so findet man etwa $2{,}2 \cdot 10^{-4}$. Aus Fig. 11 ergibt sich, daß $1/R$ bis $\gamma \approx 5 \cdot 10^{-4}$ Null ist, was demnach als Übereinstimmung angesehen werden darf, obgleich auch hier ein Unterschied zwischen statischer und dynamischer Beanspruchung besteht.

Nunmehr sei anschließend die Streuung der Meßpunkte kurz betrachtet. Es ist klar, daß, wenn die Schwingungsbewegung in zwei Teile zerfällt, die Bewegung zweier Kristalle gegeneinander bei einer bestimmten Verformung aufhört. Dies erfolgt an verschiedenen Stellen im Probekörper zu verschiedenen Zeiten. Hierbei ergeben sich statistische Schwankungen, die die Unregelmäßigkeiten im Kurvenverlauf erklären können. Darum ist auch die Streuung bei Aufnahmen mit K_M im allgemeinen die größere, da ja das Trägheitsmoment auch größer ist als bei K_K.

Zum Schluß sollen noch einige Messungen an Aluminiumdraht Erwähnung finden, ohne direkte Angabe der Meßergebnisse. Auch bei Aluminium vereinigen sich die beiden $\gamma - \vartheta$-Kurven bei einer gewissen Verformung. Da Aluminium recht große Kristalle bildet und außerdem eine geringere Festigkeit als Kupfer hat, ist die Streuung der Meßpunkte noch größer. Auch war es schwer möglich, reproduzierbare Kurven zu erhalten. Dies hängt wohl mit der regellosen Rekristallisation zusammen. Auch war das verwendete Aluminium sicher nicht so rein wie das Kupfer, was sich schon bei einer Prüfung der elektrischen Leitfähigkeit zeigte.

Zusammenfassung.

Nach einer Methode, die von H. Kortum angegeben worden ist, wird der Amplituden-Dämpfungsverlauf der freien Torsionsschwingung von eingespannten Kupferdrähten aufgenommen. Daraus wird die Relaxationszeit $1/R$ bestimmt. Durch Glühbehandlung wird die Struktur der Drähte geändert.

Man kann die Schwingungsbewegung in eine Bewegung innerhalb der einzelnen Kristalle und in eine Bewegung der Kristalle gegeneinander zerlegen. Die Entscheidung darüber, welche Schwingung vorliegt, gibt das Verhalten von R. Hieraus kann man auch Schlüsse ziehen auf die Veränderungen der Kristallstruktur, die bei der Glühbehandlung stattgefunden haben.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Frankfurt a. M. ausgeführt. Herrn Geheimrat Prof. Dr. R. Wachsmuth und Herrn Prof. Dr. K. W. Meissner danke ich auch an dieser Stelle herzlichst für die bereitwillige Überlassung der Institutsmittel.

Die Zerlegung von Wasserstoffmolekülen durch Stöße mit optisch angeregten Xenonatomen[1].

Von **Henry R. Calvert** aus Oxford, zurzeit Göttingen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 30. Juli 1932.)

Es wird experimentell gezeigt, daß Wasserstoffmoleküle durch Stöße mit optisch angeregten Xenonatomen zerlegt werden können.

Die Untersuchungen über Stöße zweiter Art zwischen Elektronen, Atomen und Molekülen haben ergeben, daß die Anregungsenergie eines Atoms oder Moleküls beim Stoßprozeß mit wechselnder Häufigkeit für alle Prozesse verwandt wird, für die ihr Energiebetrag genügt. Die Überführung der Anregungsenergie in die Freiheitsgrade der Wärmebewegung ergibt einfache Auslöschung der Fluoreszenz; die Ausnutzung zur Anregung von Quantensprüngen am ursprünglich unangeregten Stoßpartner ergibt die sensibilisierte Fluoreszenz, und schließlich die Umsetzung in chemische Energie ergibt photochemische Reaktionen. Bei den photochemischen Reaktionen, bei denen der Primärakt in einer Anregung des Moleküls besteht, das photochemisch reagieren soll, erhält man die gewöhnlichen photochemischen Reaktionen. Wird dagegen ein Atom oder Molekül angeregt, das an der chemischen Reaktion selbst nicht beteiligt ist, sondern nur seine Anregungsenergie an das reagierende Molekül durch Stoß zweiter Art überträgt, so spricht man von einer sensibilisierten photochemischen Reaktion. Auch für den letzteren Prozeß gibt es manche Beispiele, aber eine nähere Diskussion desselben hat immer zu der Frage geführt, ob wirklich nur reine Stöße zweiter Art wirken, oder ob auch Reaktionen bzw. Zwischenreaktionen der primär angeregten Partikel in Frage kommen. Der einzige Fall, der längere Zeit als reine Sensibilisierung durch Stoß zweiter Art betrachtet wurde, ist der zuerst von Cario und Franck[2] studierte Fall, wobei Wasserstoff durch Zusammenstöße mit angeregten Hg-Atomen dissoziiert wurde. Formelmäßig geschrieben entspricht der Prozeß

$$Hg^* + H_2 = Hg + 2\,H. \qquad (1)$$

Zur Anregung wird die Resonanzlinie 2537 verwendet, so daß Hg-Atome im $2\,{}^3P_1$-Zustand entstehen. Jedoch sind auch für diese einfachste Reaktion

[1] Göttinger Dissertation.

[2] G. Cario u. J. Franck, ZS. f. Phys. **11**, 161, 1922.

Zweifel aufgetaucht, ob nicht eine Reaktion des Quecksilbers mit Wasserstoff eine Rolle spielt, so daß die Gleichung heißen müßte:

$$Hg^* + H_2 = HgH + H. \qquad (2)$$

Auf die letztere Möglichkeit ist zuerst von Compton und Turner[1]) hingewiesen worden, die im Entladungsrohr in einem Gemisch von Quecksilber und Wasserstoff das starke Auftreten von HgH-Banden an den Stellen des Rohres beobachteten, an denen viele Hg-Atome im $2\,^3P_1$-Zustand vorhanden sein sollten.

Weiter wurden dann auch im Gasgemisch $Hg-H_2$ bei Bestrahlung mit der Resonanzlinie 2537 Å HgH-Banden beobachtet und auch hier auf primäre Bildung des HgH nach Gleichung (2) geschlossen[2]).

Andererseits weist Beutler[3]) in einer späteren Arbeit darauf hin, daß der Prozeß nach Gleichung (1) eine große Wahrscheinlichkeit habe, da sie dem Wignerschen[4]) quantenmechanischen Erhaltungssatz der Termmultiplizität (s. weiter unten) entspricht.

Es scheint also kein Fall vorzuliegen, in dem unzweifelhaft ein angeregtes Atom eine chemische Reaktion durch einen reinen Stoß, ohne selbst an der Reaktion teilzunehmen, verursacht. Es schien daher interessant, den Versuch von Cario und Franck unter Bedingungen zu wiederholen, bei denen keine Hydridbildung möglich ist, d. h. man wird das angeregte Quecksilber durch eine anzuregende Atomart ersetzen, die sicherlich mit dem Wasserstoff nicht reagieren kann. Hierzu sind die Edelgase naturgemäß besonders geeignet. Mit der Edelgasnatur hängt aber die Tatsache zusammen, daß die Anregungsstufen sehr hoch liegen. Das bedingt einmal eine experimentelle Schwierigkeit — es gibt keine festen Substanzen, die für die Resonanzlinien der leichteren und häufigeren Edelgase durchsichtig sind — und ferner ist es aus theoretischen Überlegungen unerwünscht, die Reaktion

$$M^* + H_2 = M + 2\,H$$

mit einer Anregungsenergie von M vorzunehmen, die die Dissoziationsarbeit des H_2 sehr beträchtlich übersteigt. Wie in der Diskussion näher ausgeführt wird, fällt bei Anregungsenergien, die $\geqslant 10$ Volt sind, die Differenz zwischen der Sensibilisierung eines reinen Elektronensprungs im H_2 durch angeregtes Edelgas und photochemische Sensibilisierung praktisch fort. Aus diesen Gründen wurde als Sensibilisator das schwere

[1]) K. T. Compton u. L. A. Turner, Phil. Mag. **48**, 360, 1924.
[2]) H. Beutler u. E. Rabinowitsch, ZS. f. phys. Chem. (B) **8**, 403, 1930.
[3]) H. Beutler u. W. Eisenschimmel, ZS. f. Elektrochem. **36**, 746, 1930.
[4]) E. Wigner, Nachrichten Göttinger Gesellschaft 1927, S. 375.

Edelgas Xenon verwendet, dessen Triplettresonanzlinie bei 1469 Å liegt. Das Licht dieser Wellenlänge geht als einzige Linie der Absorptionsserien des Xenons durch ein Flußspatfenster hindurch, und die Anregungsenergie dieser Linie entspricht 8,5 Volt, fällt also immerhin um einen merklichen Betrag unter die erwähnte Grenze von 10 Volt.

Der Versuch, der durchgeführt wurde, ist somit gegeben: Aus einer Xenonlichtquelle wurde neben langwelligem Licht die Resonanzlinie 1469 Å durch ein Flußspatfenster in ein Absorptionsgefäß gestrahlt, das ein Gasgemisch von Xenon und Wasserstoff enthielt. Alle kurzwelligeren Emissionslinien des Xenons werden vom Flußspatfenster absorbiert. Der Wasserstoff ist für die gesamte eindringende Strahlung durchsichtig, und das Xenon absorbiert aus der Strahlung das Licht der Resonanzlinie. Die entstehenden angeregten Xenonatome im $^3P_1$-Zustand stoßen mit H_2 zusammen, und es wird untersucht, ob als Resultat dieser Stöße Wasserstoffatome auftreten. Die Wasserstoffatome werden nach zwei Methoden nachgewiesen. Erstens reduzieren sie gewisse Salze, die von Wasserstoffmolekülen nicht reduziert werden. Man benutzt dazu nach Langmuir[1]) am besten das gelbe Wolframtrioxyd, das bei seiner Reduktion sich blau färbt. Zweitens bilden Wasserstoffatome auf den Gefäßwänden eine monatomare Absorptionsschicht, wie ebenfalls Langmuir[1]) zeigte. Dadurch tritt eine Druckverminderung im Absorptionsgefäß ein, die bei geeigneten Gasdrucken sich mit einem Piranischen Manometer messen läßt.

Die Reaktion

$$Xe^* + H_2 = Xe + 2\,H$$

erfüllt bei Anregung des Xe mit der Linie 1469 Å auch die Vorbedingung des Wignerschen Erhaltungssatzes der Termmultiplizität (s. oben), denn der Anregungszustand des Xenons ist ein Triplettzustand, der beim Stoß zweiter Art in den Singulettgrundzustand übergeht. Umgekehrt ist beim Wasserstoffmolekül der Normalzustand ein Singuletterm, während der tiefste Triplettzustand, der durch Stoß zweiter Art erreicht wird, keine Bindung der H-Atome, sondern eine Abstoßung derselben ergibt.

Zur Durchführung des Versuchs mußte die Aufgabe gelöst werden, eine Xenonlampe zu bauen, die das Licht der Linie 1469 Å in genügender Intensität praktisch frei von Selbstumkehrung liefert. Folgende Konstruktion erwies sich als praktisch:

Als Lichtquelle diente eine elektrische Entladung durch ein Gemisch von viel Helium und wenig Xenon. Der Heliumdruck wurde bei den Ver-

[1]) I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 1708, 1914.

suchen zwischen 1 und 4 mm variiert, der Xenondruck zwischen 0,01 und 0,1 mm. Als Stromquelle diente eine Gleichstromhochspannungsmaschine. Die Spannung am Rohr lag zwischen 1500 und 1700 Volt, die Stromstärke zwischen 70 und 100 Milliamp. Die Elektroden waren Hohlzylinder von 4 cm Durchmesser und 9 cm Länge. Wenn das Edelgasgemisch rein war, zeigte die Entladung im Spektroskop unter den angegebenen Bedingungen nur Xenonlinien. Um das Gas dauernd rein zu erhalten, war es nötig, die Elektroden, die aus im Vakuum geschmolzenem Aluminium bestanden, gut auszugasen. Insbesondere durfte keine Spur der Wasserstofflinien auftreten, da sonst Gefahr bestand, daß der Wasserstoff im Absorptionsrohr das ultraviolette Viellinienspektrum absorbierte und dadurch direkt angeregt wurde. Längerer Stromdurchgang (ungefähr 50 Stunden mit 150 Milliamp.) durch Helium bzw. durch Stickstoff — um zu starke Zerstäubung der Elektroden zu vermeiden — genügte zur Gasbefreiung der Elektroden.

Gewisse Schwierigkeiten bereiteten anfangs länger dauernde Belichtungen, da das Xenon durch einen „clean up" Effekt verbraucht wurde und die Entladung allmählich in eine Heliumentladung umschlug. Häufiger Zusatz kleiner Xenonmengen beseitigte diesen Fehler; offenbar sättigten sich die Elektroden und die Zerstäubungsprodukte allmählich mit Xenon.

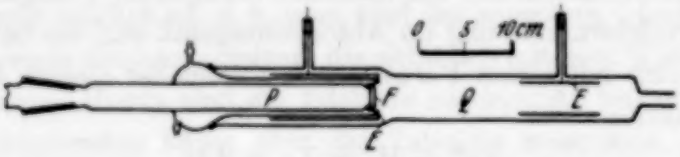


Fig. 1.
Q = Entladungsrohr; E = Elektroden; F Flußspatfenster; P = Absorptionsgefäß.

Da im Rohr nur wenig Xenon vorhanden war, war die Selbstumkehr der Xenonlinien sehr gering. Um jedoch die Selbstumkehr noch mehr auszuschalten, mußte die Entladung direkt bis an das Flußspatfenster des Absorptionsgefäßes heranreichen. Nach einigen Vorversuchen wurde das dadurch erreicht, daß das Absorptionsrohr in das Innere der Hohlelektrode so hineingeführt wurde, daß das Flußspatfenster noch von der Entladung umspült wurde. Weil das Fenster nur mit Siegellack eingekittet war, mußte das Absorptionsgefäß mit Wasser gekühlt werden, um eine zu starke Erwärmung des Fensters zu vermeiden (s. Fig. 1).

Die Durchsichtigkeit des Flußspatfensters wurde in einem Vakuumspektrographen geprüft. Es erwies sich bis zu 1400 Å als durchsichtig.

Der Nachweis des atomaren Wasserstoffs wurde zunächst durch die Verfärbung von Wolframtrioxyd versucht, wobei die hierbei üblichen öfters

beschriebenen Vorsichtsmaßregeln (Vermeidung der direkten Bestrahlung) verwandt wurden.

In einer Reihe von Versuchen wurde eine deutliche Verfärbung des Wolframtrioxyds festgestellt. Kontrollversuche, bei denen unter sonst gleichen Bedingungen das Xenon oder der Wasserstoff aus dem Reaktionsgefäß entfernt wurde, ergaben nur äußerst schwache Verfärbungen.

Diese Ergebnisse sind nur so zu deuten, daß das Xenon durch Absorption von Strahlung angeregt wird und diese Anregungsenergie dann im Stoß zweiter Art mit einem Wasserstoffmolekül zur Dissoziation desselben verwertet wird Die so gebildeten Wasserstoffatome diffundieren bis zur Oberfläche des Wolframtrioxyds und färben dies durch ihre reduzierende Wirkung dunkelblau.

Um dieses qualitative Ergebnis noch besser zu sichern, wurde das zweite Verfahren zum Nachweis der Dissoziation, nämlich die Druckmessung mit einem Piranimanometer, durchgeführt. Diese Methode hat den Vorteil, daß sie quantitativ verwertbare Resultate ergibt. — Der Apparat bestand aus einem Doppelmanometer, wie es Hale[1]) angegeben hat. Um Temperaturdifferenzen zwischen beiden Manometern auszuschalten, standen sie nahe beieinander in einem Wasserbad von Zimmertemperatur.

Die Manometer und das Versuchsgefäß wurden bei einem der Versuche mit 2,5 mm Wasserstoff und 0,077 mm Xenon gefüllt Bei Beginn des Versuchs wurde eins der Manometer von der übrigen Apparatur durch Zudrehen eines Hahnes getrennt. Die Entladungsstromstärke betrug 80 Milliamp. (Heliumdruck im Entladungsrohr 3,5 mm, Xenondruck 0,015 mm). Belichtet wurde 40 Minuten. Zuerst zeigte das Galvanometer, mit dem der Manometerwiderstand gemessen wurde, einen Gang, der einer Druckzunahme im Versuchsgefäß entsprach. Sie kann auf Erwärmung des Gases durch Strahlung und vielleicht auch zum Teil auf Dissoziation in Atome zurückgeführt werden. Nach Abschalten der Entladung zeigte das Galvanometer eine rasche Druckabnahme an. Der Ausschlag war nunmehr 60 cm kleiner als vor Beginn der Belichtung. Die Eichung des Piranischen Manometers wurde durch Verminderung des Druckes in der

Wasserstoffdruck mm	Empfindlichkeit in cm Ausschlag des Galvanometers für 0,001 mm Druckänderung
7,3	3,7
4,25	9,5
2,5	24,5
1,45	66,0

[1]) C. F. Hale, Trans. Amer. Electroch. Soc. **20**, 243, 1911.

Gesamtapparatur um einen bekannten Betrag durchgeführt. Es ergab sich, daß die Empfindlichkeit des Manometers annähernd umgekehrt proportional dem Quadrat des Druckes ansteigt. Die Eichung ergab die Werte der vorstehenden Tabelle.

Im oben beschriebenen Versuch, der bei einem Wasserstoffdruck von 2,5 mm ausgeführt wurde, wurde also bei 60 cm Ausschlag eine Druckabnahme von $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ mm erreicht. Das entspricht ungefähr einem Verschwinden von $2{,}2 \cdot 10^{13}$ Wasserstoffmolekülen pro Sekunde. Der bestrahlte Raum hatte ein Volumen von ungefähr 50 ccm und enthielt etwa $1{,}4 \cdot 10^{17}$ Xenonatome. In jeder Sekunde zerlegt also eines unter 6400 Xenonatomen ein Wasserstoffmolekül, dessen beide Atome am Wolframtrioxyd oder auf den Glaswandungen des Gefäßes absorbiert werden. Eine Wiederholung des Versuches ohne Xenon im Versuchsgefäß ergab keine Druckabnahme. Weitere Versuche mit Wasserstoffdrucken von 1,75 und 2,75 mm zeigten, daß innerhalb dieses Druckbereiches die Druckabnahme um so größer ist, je größer der Gesamtdruck ist.

Diskussion. Wenn somit gezeigt ist, daß Xenon im $^3P_1$-Zustande H_2-Moleküle durch Stöße zweiter Art zerlegt, so folgt daraus, daß sensibilisierte photochemische Prozesse auch ohne chemische Zwischenreaktionen vor sich gehen, und man wird daraus schließen dürfen, daß auch die Zerlegung des Wasserstoffs durch angeregtes Quecksilber mindestens zum Teil nach der Formel

$$Hg^* + H_2 = Hg + 2\,H$$

erfolgt.

Es sei erlaubt, auf den Unterschied dieses Prozesses gegenüber der Zerlegung von H_2 durch Elektronenstoß hinzuweisen. Durch Elektronenstoß kann ebenso wie durch Lichtabsorption den Atomkernen potentielle Energie übermittelt werden. Wie aus dem Verlauf der Potentialkurven der tieferen Niveaus des H_2[1]) hervorgeht, beträgt der senkrechte Abstand der Abstoßungspotentialkurve (Triplettsystem) vom Minimum der Anziehungskurve (Singulettsystem) 10 Volt. Durch Elektronenstoß kann das Elektronensystem vom Singulett- in den Triplettzustand überführt werden, aber nur unter Konservierung des Kernabstandes. Folglich werden ungefähr 10 Volt gebraucht, um H_2 durch Elektronenstoß zu dissoziieren. Bei Stößen zweiter Art mit angeregten Atomen ist die Stoßdauer von der gleichen Größenordnung wie die Schwingungsdauer der Kerne in der Potentialmulde, also braucht der Kernabstand der H-Atome nicht erhalten

[1]) Siehe z. B. H. D. Smyth, Rev. Mod. Phys. **3**, 347, 1931.

zu bleiben, und der Prozeß kann schon stattfinden, wenn die Anregungsenergie die Dissoziationsarbeit (4,3 Volt) wenig überschreitet.

Als diese Arbeit in der Ausführung begriffen war, erschien eine Veröffentlichung von Beutler und Eisenschimmel[1]), die sich mit dem gleichen Thema befaßt. Die Autoren zerlegen Wasserstoff durch Zusammenstöße mit metastabilem Neon bzw. metastabilem Helium. Im ersteren Fall beträgt die Anregungsenergie 16,6 Volt; sie genügt zur Zerlegung des Wasserstoffs und gleichzeitigen Anregung eines H-Atoms auf die dreiquantige Bahn, so daß die Linie H_α, nicht aber die Linie H_β emittiert werden kann. Beim Zusammenstoß von H_2 mit He^*_{met} stehen 19,5 Volt zur Verfügung, so daß auch H_β angeregt wird. Insoweit ist diese Untersuchungsmethode völlig äquivalent mit der hier benutzten. Sie machte aber die weitere Durchführung der hier vorliegenden Arbeit nicht überflüssig, da das Beobachtungsverfahren der Herren Beutler und Eisenschimmel wesentlich indirekter ist als das hier beschriebene. Zur Erzeugung der metastabilen Zustände in den Edelgasen wurde nämlich eine Gasentladung benutzt, der der Wasserstoff direkt beigemischt wurde. Man beobachtete das Intensitätsverhältnis $H_\alpha : H_\beta$ in der Neon- bzw. Heliumentladung. In der Gasentladung treten so viele verschiedene Elementarprozesse auf, daß im Prinzip wohl auch eine andere Deutung als die von den Autoren gegebene möglich wäre. Die hier vorliegende Arbeit bestätigt somit die Berechtigung der Schlußweise der Herren Beutler und Eisenschimmel.

Ich bin Herrn Prof. Franck für die Anregung zu diesen Versuchen, für sein beständiges Interesse an der Arbeit und für mancherlei Rat und Hilfe äußerst dankbar. Den Privatdozenten und Assistenten des zweiten Physikalischen Instituts möchte ich auch für viele wichtige Hinweise danken. Besonderen Dank schulde ich auch der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, die das Xenon und das Helium freundlicherweise zur Verfügung gestellt hat.

Göttingen, Zweites Physikalisches Institut, Juli 1932.

---

[1]) H. Beutler u. W. Eisenschimmel, ZS. f. Elektrochem. **37**, 582, 1931.

Die im nahen Ultraviolett liegenden Banden des Siliciumchlorids.

A. C. Datta in Calcutta.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 3. Juli 1932.)

Aus Spektrogrammen hoher Dispersion, die von einer unkondensierten Entladung in Siliciumtetrachlorid aufgenommen wurden, wurden die im nahen Ultraviolett liegenden Banden des Siliciumchlorids aufs neue vermessen. Die die Wellenzahlen der Bandenköpfe darstellende Gleichung lautet:

$$\nu = \begin{matrix}33\,893{,}6\\34\,101{,}7\end{matrix}\Big| + [700{,}0\,(v' + \tfrac{1}{2}) - 1{,}30\,(v' + \tfrac{1}{2})^2] - [533{,}2\,(v'' + \tfrac{1}{2}) - 1{,}75\,(v'' + \tfrac{1}{2})^2].$$

Ein Schwingungseffekt durch Isotope fand sich sowohl für $Si^{28}Cl^{37}$ als auch für $Si^{29}Cl^{35}$. Die für den tieferen Zustand berechnete Dissoziationswärme beträgt ungefähr 4,9 Volt.

Einleitung. Jevons[1]) führte Siliciumtetrachloriddampf in aktiven Stickstoff ein und beobachtete dabei als erster eine Gruppe nach Violett abschattierter Banden im Gebiete 3066 bis 2877 Å. Später erhielt er[2]) diese Banden in einer unkondensierten Hochspannungsentladung durch Siliciumtetrachloriddampf zusammen mit einer weiteren Bandengruppe, die im Ultraviolett zwischen 2602 und 2231 Å liegt und nach der gleichen Seite abschattiert ist. Er schrieb diese Banden dem zweiatomigen Molekül SiCl zu.

Bisher ist kein Versuch unternommen worden, diese Banden auf Grund der Quantentheorie der Bandenspektren zu erklären. Hierzu sind genauere Versuchsdaten notwendig, als sie bisher vorlagen.

Versuchsanordnung. Es wurden Spektrogramme von unkondensierten Entladungen durch Siliciumtetrachloriddampf aufgenommen, wobei die Versuchsanordnung der seinerzeit von Jevons benutzten ähnlich war. Um die besten Entstehungsbedingungen für diese Banden zu finden, wurde sowohl der Druck im Entladungsrohr als auch die angelegte Spannung variiert. Es fand sich, daß die im Gebiete 3100 bis 2770 Å liegenden Banden

---

[1]) W. Jevons, Proc. Roy. Soc. London (A) **89**, 187, 1913.
[2]) W. Jevons, ebenda **106**, 174, 1924.

am besten bei einem Druck von 2 mm Hg und bei einer Entladungsspannung von etwa 12000 Volt herauskamen. Für diese Voruntersuchungen wurde ein Hilgerscher Quarzspektrograph E 2 benutzt, dessen Dispersion etwa 17,9 Å/mm bei der Wellenlänge 3100 und 13,2 Å/mm bei 2788 betrug.

Für die endgültigen Messungen wurde ein Hilgerscher Quarzspektrograph in der Littrowschen Anordnung (E 1) benutzt. Die Dispersion beträgt bei 3100 5,4 Å/mm und bei 2700 3,8 Å/mm. Dafür waren Belichtungszeiten von fast acht Stunden notwendig. Die Messungen wurden mit einem Gärtnerkomparator ausgeführt, wobei Eisenlinien als Eichwerte benutzt wurden. Tabelle 1 bringt die Ergebnisse für die Bandenköpfe; dort bedeutet λ die Wellenlänge in Luft in internationalen Ångström, I eine visuelle Schätzung der relativen photographischen Intensität und ν die Vakuumwellenzahl. Zum Vergleich sind in der letzten Spalte die Jevonschen Werte beigefügt.

Schwingungsquantenanalyse. Eine Betrachtung der Fig. 1a lehrt, daß die Banden in Paaren auftreten und daß die meisten doppelte Köpfe zeigen. Die Entdeckung der durch das Chloratom verursachten Verschiebung infolge des Schwingungsisotopeneffektes spricht dafür, daß die Banden dem zweiatomigen Molekül SiCl zuzuschreiben sind. In diesem Falle sollte man auch normalerweise ein Dublettsystem erwarten. Daher bildet jedes Bandenpaar die beiden Komponenten einer Dublettbande, und man kann versuchsweise annehmen, daß es sich bei den doppelten Köpfen jeder Bande um ihren P- und Q-Kopf handelt. Unter der weiteren Annahme, daß das System einem normalen Dublettübergang entspricht, sind die vier Köpfe jeden Paares mit P_1, Q_1, P_2 und Q_2 bezeichnet worden.

Bei der Zuordnung von Schwingungsquantenzahlen zu den verschiedenen Banden wurde zunächst das stärkste Paar des Systems als (0, 0)-Bande angesehen und die übrigen Banden in Übereinstimmung mit den Kriterien für die v', v''-Zuordnung angeordnet. Die Richtigkeit der Zuordnung wurde weiterhin durch Messung der Isotopenverschiebung geprüft. Es zeigt sich, daß nur die Banden, die entweder $v' = 0$ oder $v'' = 0$ entsprechen, stärker auftreten als die übrigen. Die Intensitätsverteilung auf die verschiedenen Köpfe gehorcht also einer typischen weiten Condonparabel.

Der Abstand der P- und Q-Köpfe jeder Bande ist von der Größenordnung 1 cm^{-1}. Man darf also die Gleichung für die Wellenzahlen der Nullinien auch für die Bandenköpfe ansetzen; sie lautet nach der neuen Quantenmechanik

$$\nu = \nu_e + [\omega_e'(v' + \tfrac{1}{2}) - \omega_e' x_e'(v' + \tfrac{1}{2})^2] - [\omega_e''(v'' + \tfrac{1}{2}) - \omega_e'' x_e''(v'' + \tfrac{1}{2})^2],$$

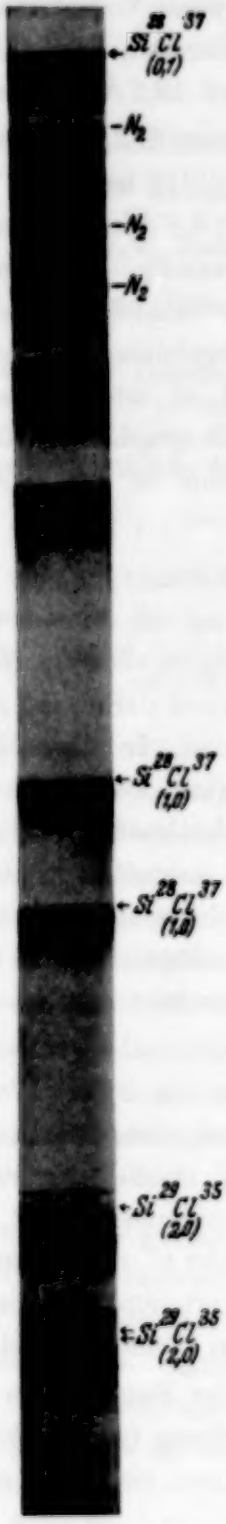

$Si^{28}Cl^{37}$ (0,1)
N_2
N_2
N_2
$Si^{28}Cl^{37}$ (1,0)
$Si^{28}Cl^{37}$ (1,0)
$Si^{29}Cl^{35}$ (2,0)
$Si^{29}Cl^{35}$ (2,0)

Fig. 1 b.

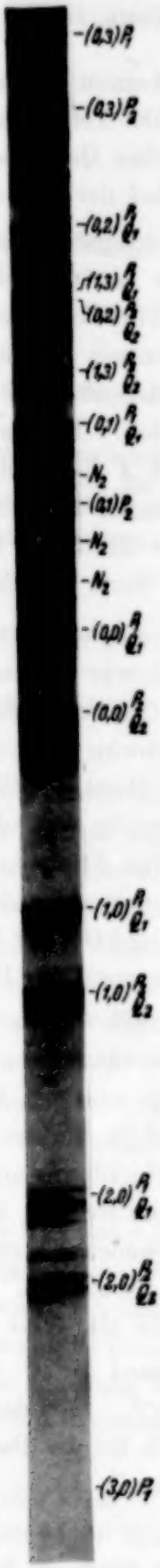

$^2\Pi_{\frac{1}{2}}$ (0,3)
$^2\Pi_{\frac{3}{2}}$ (0,3)
$^2\Pi_{\frac{1}{2}}$ (0,2)
$^2\Pi_{\frac{3}{2}}$ (1,3)
$^2\Pi_{\frac{3}{2}}$ (0,2)
$^2\Pi_{\frac{3}{2}}$ (1,3)
$^2\Pi_{\frac{1}{2}}$ (0,1)
N_2
$^2\Pi_{\frac{3}{2}}$ (0,3)
N_2
N_2
$^2\Pi_{\frac{1}{2}}$ (0,0)
$^2\Pi_{\frac{3}{2}}$ (0,0)
$^2\Pi_{\frac{1}{2}}$ (1,0)
$^2\Pi_{\frac{3}{2}}$ (1,0)
$^2\Pi_{\frac{1}{2}}$ (2,0)
$^2\Pi_{\frac{3}{2}}$ (2,0)
$^2\Pi_{\frac{3}{2}}$ (3,0)

Fig. 1 a.

Tabelle 1.
Bandenköpfe des Siliciumchlorids.

	Zuordnung des Kopfes	Wellenlänge in I. Å.	Intensität I	Vakuumwellenzahl in cm^{-1}	Messungen von Jevons λ (I. Å.)
0,3	P_1	3085,56	2	32 399,2	3083,4
0,3	P_2	3065,61	3	32 609,5	3063,9
0,2	P_1	3036,64	6	32 921,9	3033,9
	Q_1	3035,88		32 929,8	
1,3	P_1	3020,54	4	33 097,5	3018,8
	Q_1	3019,90		33 104,1	
0,2	P_2	3017,76	8	33 127,5	3016,3
	Q_2	3017,12		33 134,5	
1,3	P_2	3001,62	4	33 306,0	3001,6
	Q_2	3001,14		33 310,9	
0,1	P_1	2988,90	9	33 447,4	2988,4
	Q_1	2988,33		33 453,8	
0,1	P_2	2970,30	9	33 656,8	2970,0
	Q_2	—		—	
0,0	P_1	2942,30	10	33 977,1	2942,0
	Q_1	2941,73		33 983,7	
0,0	P_2	2924,41	10	34 185,2	2924,3
	Q_2	2923,86		34 191,4	
1,0	P_1	2883,0	6	34 675,8	2880,2
	Q_1	2882,37		34 683,6	
1,0	P_2	2865,90	8	34 882,8	2866,1
	Q_2	2865,33		34 889,8	
2,0	P_1	2826,30	6	35 371,6	2826,1
	—	—		—	
2,0	P_2	2809,79	8	35 579,4	2809,7
	Q_2	2809,15		35 587,5	
3,0	P_1	2771,9	2	36,065,1	2772,4
	—	—		—	

wo ν_e die Nullinie des Bandensystems bedeutet, ω_e die mechanische Frequenz des Moleküls für eine unendlich kleine Schwingungsamplitude, x_e die übliche Konstante, wobei der Index e sich auf den schwingungslosen Zustand $v + \frac{1}{2} = 0$ bezieht; v ist die Schwingungsquantenzahl, die ganzer Werte fähig ist. $'$ und $''$ bezieht sich auf den oberen bzw. den unteren Zustand.

Berechnet man die Konstanten der Gleichung (1) für das in Frage stehende Bandensystem, so erhält man

$$\nu = \left.\begin{matrix}33\,893{,}6\\34\,101{,}7\end{matrix}\right\} + 700{,}0\,(v' + \tfrac{1}{2}) - 1{,}30\,(v' + \tfrac{1}{2})^2 - 533{,}2\,(v'' + \tfrac{1}{2}) + 1{,}75\,(v'' + \tfrac{1}{2})^2 \ldots$$

Die Dissoziationswärme für den tiefsten möglichen Schwingungszustand wird gegeben durch

$$D_0'' = \frac{1}{2} \cdot \frac{\omega_0''^2}{2 \cdot \omega_0'' x_e'' \cdot 8106}$$
$$= \frac{(531{,}45)^2}{2 \cdot 3{,}5 \cdot 8106}$$
$$= \text{annähernd } 4{,}97 \text{ Volt.}$$

Isotopeneffekt. Nach der Theorie des Isotopeneffektes in Bandenspektren verursacht ein Molekül, in dem eines der Atome des gewöhnlichen Moleküls durch ein selteneres Isotop ersetzt ist, eine verschobene Bande, die genau der Bande entspricht, die das gewöhnliche Molekül mit dem häufigeren Isotop der Atomart verursacht. Die nach der neuen Quantenmechanik berechnete Lage der verschobenen Isotopenbande ist gegeben durch

$$\nu_2 - \nu_1 = (\varrho - 1)[\omega_e'(v' + \tfrac{1}{2}) - \omega_e''(v'' + \tfrac{1}{2})]$$
$$- (\varrho^2 - 1)[\omega_e'' x_e'(v' + \tfrac{1}{2})^2 - \omega_e'' x_e''(v'' + \tfrac{1}{2})^2],$$

wo ν_1 sich auf das gewöhnliche und ν_2 sich auf das Isotopenmolekül bezieht; ϱ^2 ist gleich $\frac{\mu_1}{\mu_2}$ mit $\mu_1 = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}$ und $\mu_2 = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2'}$. M_1 ist die Masse des den beiden Molekülen gemeinsamen Atoms und M_2' die Masse des selteneren Isotops.

Beim SiCl sind für das Si-Atom drei Isotope mit den Massen 28, 29 und 30 bekannt, während die Isotope des Cl-Atoms die Massen 35, 37 und 39 haben. Da die Isotope mit den Massen 28 und 35 die häufigsten des Si

Tabelle 2.

Bande	Wellenlängen der $Si^{28}Cl^{35}$-Köpfe	Isotopes Molekül	Berechnete Verschiebung in Wellenzahlen	Wellenlänge der Isotopenköpfe	
				berechnet	beobachtet
0 1	2988,33 (Q_1)	$Si^{28}Cl^{37}$	+ 5,31	2987,85	2987,85
0 2	3036,64 (P_1)	$Si^{28}Cl^{37}$	+ 11,55	3035,54	3035,56
	3035,88 (Q_1)	$Si^{28}Cl^{37}$	+ 11,55	3034,84	3034,81
0 2	3017,76 (P_2)	$Si^{29}Cl^{35}$	+ 9,22	3016,92	3016,85
	3017,12 (Q_2)	$Si^{28}Cl^{37}$	+ 11,55	3016,07	3016,13
1 3	3020,54 (P_1)	$Si^{28}Cl^{37}$	+ 9,36	3019,65	3019,57
	3019,90 (Q_1)	$Si^{28}Cl^{37}$	+ 9,36	3019,04	3019,03
1 0	2882,37 (Q_1)	$Si^{28}Cl^{37}$	− 9,32	2883,77	2883,72
	2865,90 (P_2)	$Si^{28}Cl^{37}$	− 9,32	2866,67	2866,64
2 0	2826,30 (P_1)	$Si^{29}Cl^{35}$	− 14,06	2827,42	2827,40
2 0	2809,79 (P_2)	$Si^{29}Cl^{35}$	− 14,06	2810,90	2810,93
	2809,15 (Q_2)	$Si^{29}Cl^{35}$	− 14,06	2810,25	2810,17

bzw. Cl sind, werden wir $Si^{28}Cl^{35}$ als das gewöhnliche Molekül ansprechen. Dann sind die folgenden isotopen Moleküle möglich: $Si^{28}Cl^{39}$, $Si^{28}Cl^{37}$, $Si^{29}Cl^{35}$, $Si^{29}Cl^{37}$, $Si^{29}Cl^{39}$, $Si^{30}Cl^{35}$, $Si^{30}Cl^{37}$ und $Si^{30}Cl^{39}$. Die ϱ^2-Werte für diese Isotopenmoleküle sind 0,9761, 0,9549, 0,9809, 0,9568, 0,9352, 0,9633, 0,9389 und 0,9173. Experimentell wurde nur das Auftreten der Isotopenbanden von $Si^{28}Cl^{37}$ und $Si^{29}Cl^{35}$ gefunden (vgl. Fig. 1b). Sie sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Herrn Prof. Dr. P. N. Ghosh sage ich meinen besten Dank für die Anregung zu dieser Arbeit und für seinen fortgesetzten Beistand im Laufe der Untersuchung.

Calcutta, Applied Physics Laboratory, University College of Science and Technology.

Über Ladungsmessungen an Selenteilchen bei hohen Gasdrucken[1]).

Von **E. Wasser** aus Wien[2]).

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 2. August 1932.)

Durch Beobachtung eines und desselben Teilchens bei mehreren ansteigenden Gasdrucken in einem für diese Zwecke besonders gebauten Kondensator gelingt es, die Beweglichkeitskurve kleiner Teilchen im Gase bis fast in das Stokessche Gebiet, $l = 0$, zu verfolgen und so die Extrapolation, die den Messungen nach der Evakuierungsmethode anhaftet, zu vermeiden. Dabei ergab sich, daß manche Selenteilchen Abweichungen von der normalen Struktur und Dichte aufweisen. Die Ladungen sämtlicher Teilchen liegen in der Nähe des Elementarquantums der Elektrizität und lassen auf keine Unterschreitungen des Elektrons schließen. Man ist vielmehr gezwungen, anzunehmen, daß, wo solche Unterschreitungen an Selenteilchen bisher beim Evakuieren errechnet wurden, die Voraussetzungen der normalen Struktur und Dichte der Teilchen nicht zutreffen.

§ 1. Einleitung. Wie schon öfters hervorgehoben wurde, ist das Problem der Ladungsmessungen an einzelnen kleinen Teilchen der Größenordnung 10^{-5} cm mit deren Größenbestimmung aus einem experimentell ermittelten Widerstandsgesetz aufs engste verknüpft. Die Evakuierungsmethode gab ein Mittel an die Hand, das Widerstandsgesetz auf Grund rein mechanischer Bewegungsvorgänge, also unabhängig von jeder speziellen Annahme über die Ladungen der gemessenen Teilchen, aufzustellen. Auf diesem Wege gelang es bisher, für mehrere flüssige und feste Substanzen unter Annahme der normalen Dichte und regelmäßigen Gestalt der Teilchen die Konstanten A (C, D) des Stokes-Cunninghamschen bzw. des Knudsen-Weberschen Beweglichkeitsgesetzes experimentell zu bestimmen. Die große bisher angehäufte Statistik über die Größen dieser Konstanten für verschiedene Materialien lieferte zwar Plausibilitätsgründe für die Richtigkeit der ihrer Berechnung zugrunde liegenden Voraussetzungen, sie erlaubte aber nicht, einen direkten Vergleich mit der Theorie zu machen. Denn mit der einzigen Ausnahme des Öles (und auch hier bloß in der Nähe des Atmosphärendruckes) lagen die l/a-Werte der beobachteten Teilchen in jenem Gebiete, in dem die theoretische Berechnung der Reibungs- und Gleitungsverhältnisse an der Oberfläche der Teilchen noch nicht gelungen ist.

[1]) Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1928/29 am III. Physikalischen Institut der Universität Wien ausgeführt. Das Manuskript lag bereits im Mai 1929 fertig vor, konnte jedoch bisher aus vom Verfasser unabhängigen Gründen nicht zum Abdruck gelangen.

[2]) Derzeit am Physikalisch-Technischen Institut in Leningrad.

Außerdem haftet den Messungsergebnissen der Evakuierungsmethode noch eine Unbestimmtheit an. Bekanntlich sind für die Berechnung der Größen und Ladungen der gemessenen Teilchen die anfänglichen Neigungen sowie die Achsenabschnitte der Beweglichkeitskurven maßgebend, die durch Extrapolation der im Gebiete $l/a \sim 1$ gemessenen Kurven auf $l = 0$ gewonnen werden. Es wurde zwar öfters versucht, dem Einflusse dieser Unsicherheit auf das Endresultat durch verschiedene Formen des zugrunde gelegten Widerstandsgesetzes Rechnung zu tragen[1]). Immerhin blieb es zumindest zweifelhaft, ob das gemessene Intervall der u—l-Werte genügend ausgedehnt war, um eine sichere Extrapolation zu gewährleisten. So zeigte es sich, daß der Ausgleich der Messungsresultate nach einem exponentiellen Gesetze die Radien und Ladungen der Teilchen nicht unerheblich vergrößerte, was auf einen anderen Verlauf der Kurve im Stokesschen Gebiete schließen ließ.

Aus dem Gesagten geht klar hervor, daß die Messungen an kleinen Teilchen zwingende Schlüsse in bezug auf ihre Größen und Ladungen erst dann werden liefern können, wenn sie im Bereiche jener l/a-Werte ausgeführt sein werden, die sich auf die theoretischen Fälle direkt zurückführen lassen und eine sichere Festlegung der Beweglichkeitskurve im Stokesschen Gebiete gestatten. Da nun gerade das kritische Intervall der Radiengrößen von $1 \cdot 10^{-5}$ bis $5 \cdot 10^{-5}$ cm, in dem am häufigsten kleinere Ladungen gemessen wurden, von Interesse ist und somit der Variation der Radien eine Grenze gesetzt ist, läßt sich der erforderliche Fall nur durch Veränderung des Gasdruckes verwirklichen. Dies ist in der vorliegenden Arbeit durch Geschwindigkeitsmessungen eines und desselben Teilchens bei hohen Gasdrucken (bis 15 Atm.) gelungen.

§ 2. Die Versuchsanordnung. Das Gehäuse des neuen elektrischen Kondensators ist, wie Fig. 1 zeigt, im Gegensatz zu den bisherigen ganz aus Metall (Messing) gebaut. Die im oberen Teile als Flanschen ausgebildeten kreisrunden Platten vom Durchmesser 8 mm sind ans Gehäuse mittels isoliert eingesetzter Schrauben druckdicht angeschraubt. Ihre Entfernung voneinander betrug 1,465 mm. Als Isolier- und Dichtungsmaterial diente teils Hartgummi, teils Fiber. Die elektrische Zuleitung zum inneren Zylinder der oberen Platte, der auf ein entgegengesetztes Potential als der Außenzylinder gebracht werden kann, um das Teilchen jeweils in die Mitte des Gesichtsfeldes ziehen zu können, vermittelt eine Feder, die gleichzeitig mit dem Zuleitungsrohr für das Gas an den inneren Zylinder angepreßt wird.

[1]) E. Wasser, ZS. f. Phys. **45**, 561, 1927.

Die Zuführung der Teilchen sowie des Gases in die Druckkammer erfolgte durch die Platten. Auf diese Weise war die Kammer allseitig symmetrisch geschlossen und die Strömung des Teilchens sowohl während des Druckwechsels als auch bei den Messungen selbst auf ein Minimum reduziert. Diesem Zwecke dient auch die in der Fig. 1 sichtbare Verbindung beider Platten mittels eines möglichst kurzen Kupferrohres, die einen raschen Ausgleich der etwa vorhandenen Druckunterschiede infolge ungleichmäßiger

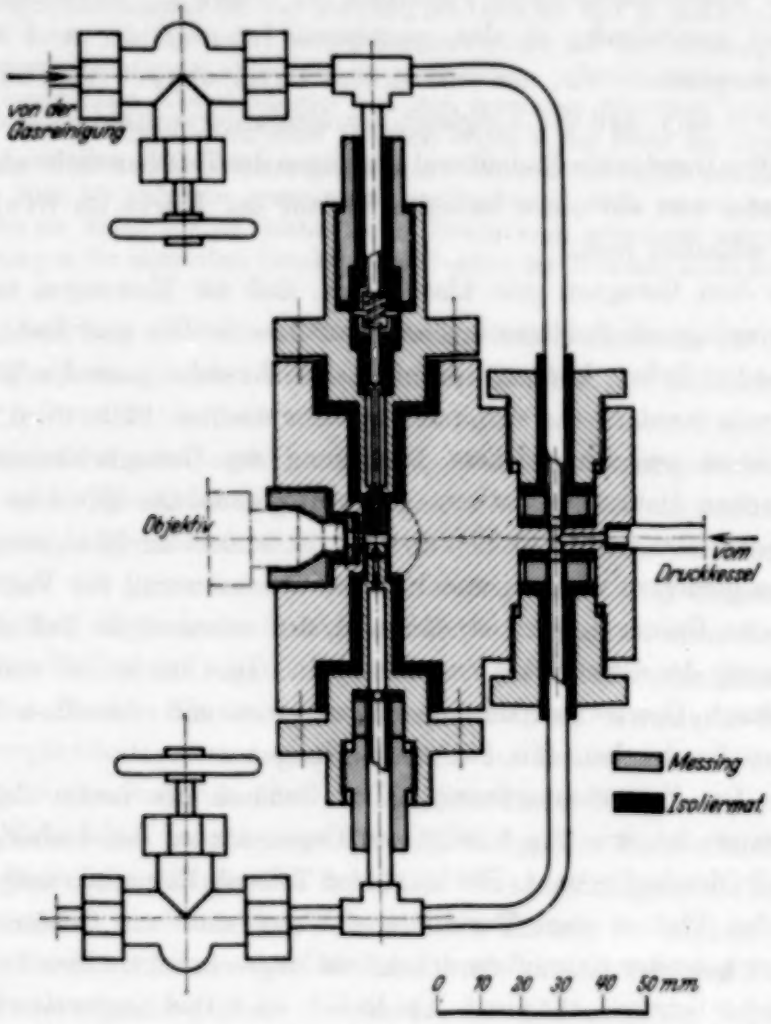


Fig. 1.

Erwärmung des Kondensators ermöglichte. Der Kondensator ist von der übrigen Apparatur durch vier Nadelventile, die auf einen Druck von 40 Atm. geprüft waren, abgeschlossen. Von diesen dienen zwei, in der Figur sichtbare, zur Ein- bzw. Ableitung des Gases und der Teilchen, das dritte ist mit dem Druckkessel, das vierte mit der Pumpe verbunden. Auf diese Weise war es möglich, das Gas bis zu einem gewünschten höheren Drucke als eine Atmo-

sphäre in den Kondensator einzuleiten, sodann dasselbe wieder auszulassen und überdies bis ungefähr $^1/_{10}$ Atm. wegzupumpen und dasselbe Teilchen bei diesen verschiedenen Drucken festzuhalten und den Messungen zu unterziehen.

Die Teilchen wurden im getrockneten und gereinigten Stickstoff beobachtet. Zum Komprimieren des gereinigten Gases wurde das Druckgas einer Stickstoffbombe entnommen und in einen Druckkessel geleitet, wo es eine Quecksilbersäule hob und dadurch das Gasvolumen im Kondensator verringerte. Die Volumenverhältnisse waren so bemessen, daß ein Druck von ungefähr 30 Atm. erzielt werden konnte. Im Laufe der Messungen zeigte es sich aber, daß bereits ein Druck von 10 Atm. genügt, um Klarheit über den Verlauf der Widerstandskurve im Stokesschen Gebiet zu bekommen, und daß oberhalb dieses Druckes die Geschwindigkeiten der Teilchen sich so wenig ändern, daß deren Unterschiede bereits innerhalb der Versuchsfehler liegen.

Die Druckablesung erfolgte an zwei speziell für die Zwecke dieser Arbeit gebauten Bourdonmanometern mit einem Meßbereich von 15 bzw. 30 Atm. Die Teilung in $^1/_{20}$ bzw. $^1/_{10}$ Atm. pro Teilstrich ermöglichte es, im ganzen Druckbereich dieselbe Genauigkeit in der Druckablesung zu erreichen. Da bei dem großen Abstande zweier nacheinander folgender Teilstriche noch $^1/_{100}$ Atm. gut ablesbar war, konnte der Fehler in der Druckmessung 0,5% nicht übersteigen[1]).

§ 3. Auswertung der Messungen. a) Die regelmäßigen Teilchen. Diese Arbeit war als Fortsetzung der vor einiger Zeit veröffentlichten Messungen an Selenteilchen gedacht[2]). Insbesondere sollte untersucht werden, inwiefern jene Messungen durch die Extrapolation der u—l-Kurven auf $l = 0$ betroffen werden. Demnach wurde wieder dasselbe rote, amorphe Selen als Beobachtungsmaterial gewählt, und dieselben Erzeugungsbedingungen der Teilchen wurden womöglich eingehalten.

Schon die ersten Meßresultate bei hohen Drucken zeigten aber, daß die Selenteilchen im Gegensatz zu jenen, die bei tieferen Gasdrucken gemessen worden sind, in zwei getrennte Gruppen zerfallen. Es schien hier

---

[1]) Da die Manometer vor dem Druckkessel angebracht waren, mußten die Druckablesungen um den Druck der Quecksilbersäule im Druckverteiler vermindert werden, um den richtigen Druck im Kondensator zu ergeben. Diese Korrektur konnte aus den bekannten Volumenverhältnissen leicht errechnet werden und bewegte sich von 0,8% bei 15 Atm. bis 3% bei 2 Atm.

[2]) E. Wasser, a. a. O.

derselbe Fall einzutreten, wie dies bei den metallischen Teilchen [Hg, Ag[1])] bei tieferen Drucken beobachtet wurde. Aus diesem Grunde sollen hier zunächst die Messungen der sich regulär verhaltenden Teilchen diskutiert werden, während die Besprechung der anscheinend unregelmäßigen Teilchen einem späteren Abschnitt vorbehalten wird.

Die sich aus der Beobachtung unmittelbar ergebenden Größen: die freie Fallgeschwindigkeit v_f, die Geschwindigkeit v_e im elektrischen Felde E, das der Schwerkraft entgegengesetzt ist, und die mittlere freie Weglänge der Gasmolekel l hängen miteinander durch die beiden Gleichungen

$$u = e \cdot B \tag{1}$$

und

$$v_f = mg \cdot B \tag{2}$$

zusammen. Dabei ist $u = \frac{v_f + v_e}{E}$, e die Ladung des Teilchens, mg sein Gewicht und B die Beweglichkeit desselben, die in unserem Falle, wo l/a (das Verhältnis der mittleren freien Weglänge zum Radius des Teilchens) $\leqslant 1$ ist, als lineare Funktion von l/a anzusetzen ist. Denn wie eine kurze Überschlagsrechnung zeigt, ist der exponentielle Teil der Knudsen-Weberschen Beweglichkeitsformel

$$B = \frac{1}{6\pi\mu a}\left[1 + \frac{l}{a}\left(A + De^{-c\frac{a}{l}}\right)\right] \tag{3}$$

— in dem a/l bei Drucken bis zu 10 Atm. und für mittlere Radien $a \sim 2 \cdot 10^{-5}$ cm ungefähr gleich 20 ist — von der Größenordnung 10^{-9}, also gegen 1 vollständig zu vernachlässigen. Aber auch für noch viel kleinere Radien als die hier gemessenen genügt der lineare Ansatz für die Beweglichkeit vollkommen, um die bei diesen hohen Drucken gemessenen Beziehungen genau wiederzugeben.

Setzen wir somit für die Beweglichkeit

$$B = \frac{1}{6\pi\mu a}\left(1 + A\frac{l}{a}\right), \tag{4}$$

so ergeben sich unter Berücksichtigung der angreifenden Kräfte für u bzw. v_f die beiden linearen Ausdrücke

$$u = \frac{e}{6\pi\mu a}\left(1 + A\frac{l}{a}\right) \tag{5}$$

bzw.

$$v_f = \frac{2}{9}\frac{a^2\sigma g}{\mu}\left(1 + A\frac{l}{a}\right), \tag{6}$$

---

[1]) J. Mattauch, ZS. f. Phys. **32**, 439, 1925; O. Trauner, ebenda **46**, 237, 1927.

die wir auch in der Form

$$u = \alpha + \beta l \tag{5a}$$

bzw.

$$v_f = \alpha' + \beta' l \tag{6a}$$

schreiben können. Die Koeffizienten α, β, bzw. α', β' haben dann die folgende Bedeutung:

$$\alpha = \frac{e}{6\pi\mu a}, \tag{7a}$$

$$\beta = \frac{eA}{6\pi\mu a^2}, \tag{7b}$$

$$\alpha' = \frac{2}{9}\frac{a^2\sigma g}{\mu}, \tag{7c}$$

$$\beta' = \frac{2}{9}\frac{aA\sigma g}{\mu}. \tag{7d}$$

Wie aus den Gleichungen (5) und (6) ersichtlich, ist u in erster Näherung, namentlich für kleine l/a, umgekehrt proportional der ersten Potenz des Radius, während v_f direkt proportional der zweiten Potenz von a ist. Es werden somit solche Störungen der Messungen, die mit dem Gewicht des Teilchens, also auch mit seiner Größe zusammenhängen, wie z. B. Massenschwankungen, konstante Strömungen usw. einen kleineren Einfluß auf die u-Werte als auf die v_f-Werte haben. Wir wollen demnach zunächst die Messungsergebnisse auf Grund der u—l-Kurven diskutieren, dann aber noch ein anderes Rechenverfahren entwickeln, welches noch besser geeignet ist, etwaige Fehlerquellen der Beobachtungen zu eliminieren.

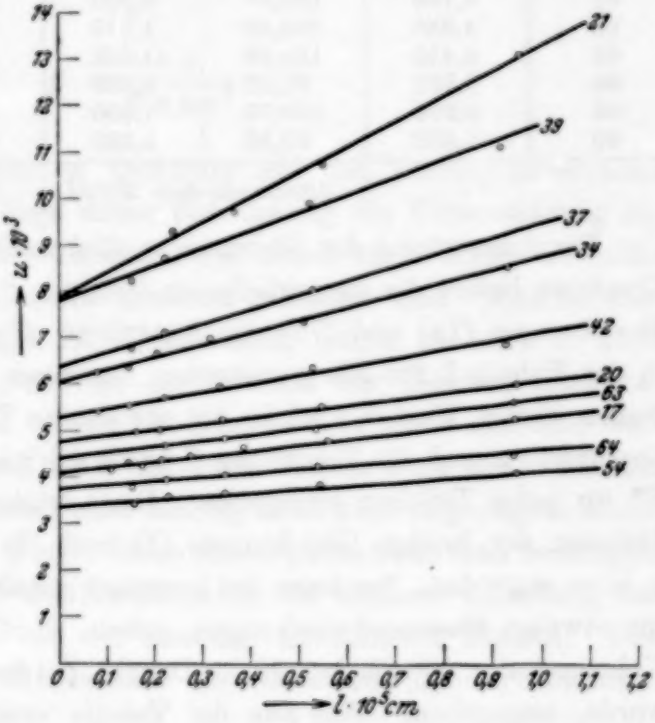


Fig. 2.

Fig. 2 zeigt die u—l-Geraden für eine Anzahl von Teilchen. Die anderen noch gemessenen und hier nicht eingezeichneten Teilchen decken

sich mit diesen vollständig, so daß sie der Übersichtlichkeit wegen in die Figur nicht aufgenommen werden konnten. Die Punkte liegen, abgesehen von ganz kleinen Streuungen in einigen Fällen, fast genau auf den Geraden und erstrecken sich bis zum Abszissenwert $0{,}1 \cdot 10^{-5}$, der ungefähr 10 Atm. entspricht.

Tabelle 1.

Pk. Nr.	$\alpha \cdot 10^3$	β	E^*	$A^2\sigma$	$e/A \cdot 10^{10}$	n
17	4,104	124,11	1,476	4,486	4,517	8
18a	4,180	114,28	1,455	3,686	5,097	4 [1])
18b	4,261	116,37	1,402	3,615	5,200	6
20	4,760	138,35	0,997	3,245	5,448	5
21	7,847	548,89	0,186	5,768	3,725	4
29	4,797	135,86	0,905	2,863	5,724	5
34	6,025	274,46	0,436	4,473	4,460	6
37	6,347	323,97	0,344	4,685	4,212	3
36	5,230	188,76	0,660	3,711	4,911	5
39	7,838	371,71	0,222	3,244	5,630	5
42	5,324	177,02	0,669	3,249	5,432	6
54	3,406	74,50	2,656	3,493	5,166	5
57	4,234	113,79	1,307	3,235	5,237	6
61	4,784	133,96	0,920	2,792	5,680	6
62	4,356	134,27	1,210	4,043	4,688	3
63	4,410	124,88	1,232	3,536	5,195	4
64	3,751	82,27	1,902	2,773	5,675	5
66	4,229	100,79	1,400	2,712	5,879	6
69	4,402	97,95	1,339	2,342	6,525	3
		Arithmetisches Mittel		3,576	5,179	

Die Auswertung der Gleichungen (5a) nach der Methode der kleinsten Quadrate liefert die ausgeglichenen Werte α, β und aus diesen mittels der Beziehungen (7a) und (7b) die Ausdrücke $A^2\sigma$ und e/A. Dieselben sind in der Tabelle 1 für alle gemessenen regulären Teilchen zusammengestellt. Neben diesen Werten sind in der erwähnten Tabelle noch die Ordinatenabschnitte α und die Neigungen β, sowie die mittleren Schwebespannungen E^* für jedes Teilchen angegeben. Diese letztere Größe ergibt sich durch Division der beiden Gleichungen (1) und (2) und stellt das Verhältnis $v_r/u = mg/e$ dar. Sie kann bei konstant gehaltener Ladung als Kriterium für etwaige Massenschwankungen gelten. Endlich ist noch in der letzten Kolonne unter „n" die Anzahl der Drucke, bei denen jedes Teilchen gemessen wurde, angegeben. Wie aus der Tabelle ersichtlich, schwanken sowohl die $A^2\sigma$-Werte wie auch die e/A-Werte regelmäßig um deren Mittelwerte 3,576 bzw. 5,179. Es läßt sich jedenfalls nirgends weder ein Gang in irgend-

[1]) Der Probekörper Nr. 18 wurde sowohl bei tieferen Drucken wie auch bei höheren Drucken als dem Atmosphärendruck gemessen. Die entsprechenden Daten sind im ersten Falle unter 18a, im zweiten unter 18b angegeben.

eine Richtung noch eine auffallende Unterschreitung des Mittelwertes feststellen.

Wie bereits erwähnt wurde, eignen sich die u-Werte besser als die Fallgeschwindigkeiten allein für die rechnerische Auswertung der Beobachtungen, denn ein Teil der eventuellen Strömungen und sonstigen Störungen der Messungen fällt bei der Summenbildung $v_f + v_s$ heraus. Daß aber auch das Rechenverfahren nach den u-Werten verbesserungsbedürftig ist, zeigen z. B. die doch noch ziemlich großen Streuungen der $A^2\sigma$ und e/A um ihre Mittelwerte (s. Tabelle 1). Um diesem Umstande Rechnung zu tragen, wurde dem folgenden Rechenverfahren der Vorzug gegeben.

Wenn man nach der Gleichung

$$u_i = \frac{e}{6\pi\mu a} + \frac{eA}{6\pi\mu a^2} \cdot l_i \tag{8}$$

die Ordinatenabschnitte

$$\alpha = \frac{e}{6\pi\mu a}$$

und die Neigungen

$$\beta = \frac{eA}{6\pi\mu a^2}$$

nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den korrespondierenden $u-l$-Werten bestimmt, so liegt dieser Berechnung die Voraussetzung zugrunde, daß die Radien der Teilchen und somit auch deren Gewichte während der Dauer einer Meßreihe konstant geblieben sind. Nun ist aber klar, daß etwaige Strömungen im Kondensator, mögen sie noch so klein sein, sich dahin auswirken, daß sie das Gewicht der Teilchen scheinbar vergrößern bzw. verkleinern. Dann hat man es aber nicht mit zwei Veränderlichen u und l, sondern noch mit einer dritten a zu tun. Der aus diesem Umstande resultierende Fehler fälscht, wenn auch in geringem Maße, die ausgeglichenen α- und β-Werte. Diese Fehlerquelle kann man beseitigen, wenn man dafür sorgt, daß die Koeffizienten der linearen Gleichung nur Größen enthalten, die während der Messung unverändert bleiben. Dies gelingt tatsächlich durch Elimination aus Gleichung (5) des Radius a mittels der Beziehung

$$eE^* = mg = \frac{4}{3}a^3\pi\sigma g \tag{9}$$

oder

$$a = \left(\frac{3eE^*}{4\pi\sigma g}\right)^{1/3}. \tag{9a}$$

Dabei ist E^* die bereits erwähnte Schwebespannung, das ist diejenige elektrische Feldstärke, die das Gewicht des Teilchens gerade kompensiert. Die scheinbare Veränderung des Radius infolge von Strömungen wurde somit auf die Veränderung der Schwebespannung, die man jederzeit kontrollieren kann, zurückgeführt. Die Gleichung (5) nimmt dadurch die Gestalt an:

$$u = \frac{e}{6\pi\mu}\left(\frac{4\pi\sigma g}{3eE^*}\right)^{1/3} + \frac{eA}{6\pi\mu}\left(\frac{4\pi\sigma g}{3eE^*}\right)^{2/3} \cdot l. \tag{10}$$

Durch Division dieser Gleichung durch $^4/_3\,\pi\sigma g$ und Ordnen der halbzahligen Potenzen erhält man

$$u \cdot E^{*1/3} = \frac{2}{9}\frac{\sigma g}{\mu}\left[\left(\frac{3e}{4\pi\sigma g}\right)^{2/3} + \left(\frac{3e}{4\pi\sigma g}\right)^{1/3} \cdot A \cdot \frac{l}{E^{*1/3}}\right] = \frac{v_f}{E^{*2/3}}. \tag{11}$$

Auf diese Weise gelingt es, die beiden Gleichungen (5) und (6) in eine einzige zusammenzuziehen. Dabei enthalten die Koeffizienten nur Größen, die bei ein und demselben Teilchen unabhängig von jeder Art von Strömung sind. Die Größe E^*, die sich proportional dem Gewichte des Teilchens ändert, wird mit den beiden Veränderlichen u und l verknüpft, so daß wir in Gleichung (11) eine lineare Gleichung mit nur zwei Veränderlichen $u \cdot E^{*1/3}$ und $l/E^{*1/3}$ vor uns haben. Bezeichnen wir die Koeffizienten dieser Gleichung mit α^* bzw. β^*, so wird

$$\alpha^* = \frac{2}{9}\frac{\sigma g}{\mu}\left(\frac{3e}{4\pi\sigma g}\right)^{2/3} \tag{12}$$

und

$$\beta^* = \frac{2}{9}\frac{\sigma g}{\mu}\left(\frac{3e}{4\pi\sigma g}\right)^{1/3} \cdot A. \tag{13}$$

Daraus ergeben sich die Ausdrücke für $A^2\sigma$ und e/A ähnlich wie bei den u—l-Werten:

$$A^2\sigma = \frac{9}{2}\frac{\mu}{g} \cdot \frac{\beta^{*2}}{\alpha^*} \tag{14}$$

und

$$e/A = 6\pi\mu \cdot \frac{\alpha^{*2}}{\beta^*}. \tag{15}$$

Die entsprechenden $u \cdot E^{*1/3}$ und $l/E^{*1/3}$ sind in Abhängigkeit voneinander in Fig. 3 eingetragen. Die Punkte sämtlicher gemessener regulärer Teilchen, die im ersten Teile dieses Paragraphen nach den u—l-Geraden ausgewertet wurden, liegen hier auf ein und derselben Geraden und füllen gleichmäßig das Intervall der $l/E^{*1/3}$-Werte von 0,1 bis 1,0 aus. Dieses bedeutet, daß sowohl die Ordinatenabschnitte α^* aller Teilchen wie auch deren Neigungen β^* innerhalb der Fehlergrenzen dieselben sind. Bedenkt

man, daß die Messungen verschiedener Teilchen bei etwas verschiedenen Temperaturen vorgenommen wurden und daß also die Reibungskoeffizienten von Teilchen zu Teilchen etwas variierten, so lassen sich auch die geringen Streuungen der Punkte um die Gerade dadurch erklären.

Da nun die α^*, wie aus Gleichung (12) ersichtlich, die Ladungen der Teilchen e und die Dichten σ, die β^* außerdem noch die Konstanten A

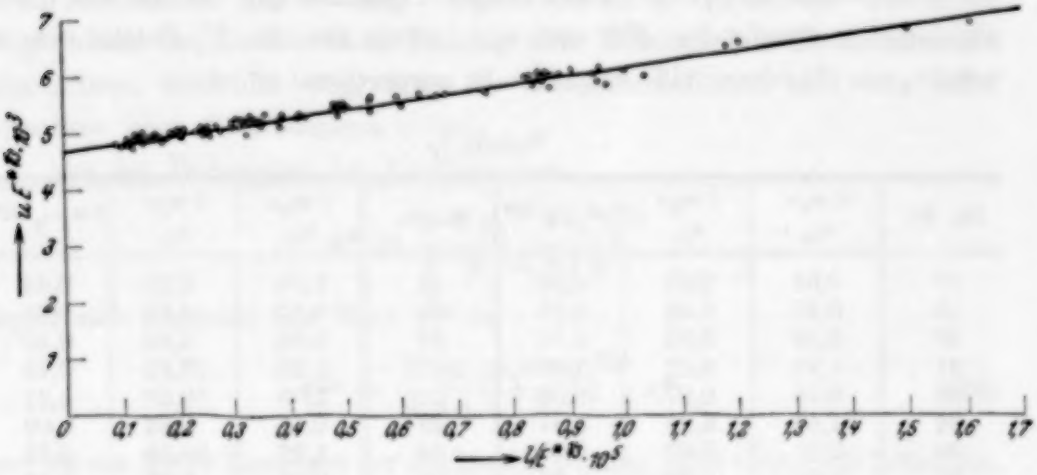


Fig. 3.

enthalten, so gelangt man auf Grund des obigen Umstandes zu dem Schluß, daß erstens sowohl die Ladungen wie die Dichten bei allen Teilchen konstant sind, und daß zweitens alle Teilchen dieselbe Konstante des Widerstands-

Tabelle 2.

Pk. Nr.	$\alpha^* \cdot 10^3$	β^*	$A^2\,\sigma$	$e/A \cdot 10^{10}$	$e^{2/3} \cdot 10^8$	t^0 C	n
17	4,690	154,57	4,126	4,737	60,12	19,4	8
18	4,744	145,47	3,619	5,153	60,92	20,0	9
20	4,770	134,40	3,066	5,632	61,12	19,2	5
21	4,741	143,28	3,499	5,203	60,64	18,6	4
29	4,663	125,89	2,795	5,837	60,69	25,3	4
34	4,691	150,58	3,965	4,924	60,91	24,3	5
36	4,598	130,78	3,067	5,479	60,01	26,3	5
37	4,708	136,45	3,259	5,495	61,41	26,1	3
39	4,721	140,16	3,450	5,466	61,95	28,5	5
42	4,703	130,81	3,004	5,739	61,44	26,7	6
54	4,736	136,46	3,174	5,453	60,51	18,0	5
57	4,645	137,20	3,278	5,228	59,47	19,0	5
61	4,635	138,45	3,345	5,159	59,35	19,0	5
62	4,673	146,87	3,726	4,932	59,70	18,0	3
63	4,717	145,36	3,636	5,106	60,60	20,2	4
64	4,652	124,81	2,706	5,758	59,49	18,5	5
66	4,728	126,65	2,736	5,848	60,33	17,7	6
69	4,828	123,54	2,537	6,223	61,33	16,0	3
Mittel	4,702	137,32	3,277	5,409	60,55	—	

gesetzes A aufweisen. Denn man muß annehmen, daß die Ladung des Teilchens sowohl von der Dichte wie von der Konstante A unabhängig ist. Diese Verhältnisse veranschaulicht die Tabelle 2, sowie Tabelle 3, in der die mittleren Fehler der in Tabelle 2 angeführten Größen zusammengestellt sind. Die Koeffizienten α^* und β^* aller Teilchen sind innerhalb ihrer Fehlergrenzen, die durchschnittlich 1,11 bzw. 7,0 % betragen, konstant und ergeben die Mittelwerte $4{,}702 \cdot 10^{-3}$ bzw. 137,32. Dasselbe gilt für die aus ihnen abgeleiteten Ausdrücke $A^2\sigma$ und e/A, sowie für die $^2/_3$-Potenz von e, welche, wie Gleichung (12) zeigt, direkt proportional α^* ist.

Tabelle 3.

Pk. Nr.	$\pm m_{\alpha^*}$ %	$\pm m_{\beta^*}$ %	$\pm m_{e^{2/3}} \cdot 10^8$	Pk. Nr.	$\pm m_{\alpha^*}$ %	$\pm m_{\beta^*}$ %	$\pm m_{e^{2/3}} \cdot 10^8$
17	0,64	5,05	0,38	42	1,04	6,98	0,64
18	0,25	0,46	0,15	54	0,53	4,78	0,32
20	0,58	3,93	0,36	57	0,66	4,84	0,40
21	1,75	9,17	1,06	61	1,23	12,82	0,73
29	0,13	0,87	0,08	62	2,03	10,57	1,21
34	1,43	6,76	0,87	63	0,15	0,82	0,09
36	0,91	5,47	0,55	64	1,22	10,85	0,73
37	2,00	13,22	1,23	66	0,78	6,95	0,47
39	3,05	12,23	1,89	69	1,55	10,32	0,95
Durchschnittlicher mittlerer Fehler					1,11	7,00	0,67

Die Messungen der Geschwindigkeiten kleiner Teilchen bei hohen Drucken bieten somit die Möglichkeit dar, für eine bestimmte Substanz das Widerstandsgesetz experimentell zu ermitteln und dadurch ein Kriterium für die Regelmäßigkeit der Teilchen aufzustellen. Danach können nur diejenigen Teilchen als regelmäßig, d. h. den Voraussetzungen des zu ermittelnden Widerstandsgesetzes als entsprechend angesehen werden, deren $u \cdot E^{*1/3}$-Werte auf dieselbe Gerade ($u \cdot E^{*1/3} - l/E^{*1/3}$) fallen und keine größeren Abweichungen von derselben aufweisen, als dies die Beobachtungsfehler zulassen[1]).

Nachdem nun die vorliegenden Messungen sowohl durch eine konstante kleinste Ladung wie durch eine konstante Dichte und eine einzige Konstante des Widerstandsgesetzes A beschrieben werden können, so kann man daran schreiten, die Absolutwerte dieser Größen zu bestimmen. Zu dem Ende braucht man nur für eine dieser drei Größen einen bestimmten Wert einzusetzen, dann ergeben sich aus den gewonnenen Beziehungen die Absolut-

[1]) Dies gilt unter der selbstverständlichen Voraussetzung, daß die Ladung des Teilchens eine einfache ist, was hier durchweg der Fall war. Sonst resultiert auch hier eine Kurvenschar mit dem Parameter e.

werte der anderen. Da für den vorliegenden Fall das Stokes-Cunninghamsche Widerstandsgesetz streng gelten soll, so wäre es wohl am einfachsten, die Konstante A vorauszusetzen und die Ladung e sowie die Dichte der Teilchen zu berechnen. Nun ist aber der genaue Wert von A für das System Selen—Stickstoff nicht bekannt. Es bleibt somit nur die andere Möglichkeit, in $A^2\sigma$ die Dichte des amorphen Selens einzusetzen und daraus die Konstante A zu bestimmen. Die Ladung e ergibt sich dann von selbst. Die dritte Möglichkeit, für die konstante Ladung aller Teilchen den Elektronenwert einzusetzen, fällt hier weg, denn die Methode soll frei sein von jeder Annahme über die Ladungen selbst.

Aus der Bedeutung des Koeffizienten

$$\alpha^* = \frac{2}{9}\frac{\sigma g}{\mu}\left(\frac{3e}{4\pi\sigma g}\right)^{2/3}$$

ergibt sich zunächst der Wert $e^{2/3}$ zu

$$e^{2/3} = \frac{9}{2}\frac{\mu}{g\sigma}\left(\frac{4\pi\sigma g}{3}\right)^{2/3}\cdot\alpha^* \qquad (16)$$

und daraus durch Einsetzen der Dichte die Ladung jedes einzelnen Teilchens. Da wir die Dichte als fehlerfrei voraussetzen, so wird der prozentuelle Fehler in $e^{2/3}$ gleich dem von α^*. Der Fehler in der Ladung e wird somit:

$$\pm m_e\,\% = \pm\tfrac{3}{2}\,m_{\alpha^*}\,\%. \qquad (17)$$

Die $e^{2/3}$ sind für alle Teilchen in Tabelle 2, Kolonne 6 angegeben. Sie liefern ein arithmetisches Mittel $= 60{,}55\cdot10^{-8}$. Wenn man die Gewichte der einzelnen Messungen berücksichtigt, so ergibt sich ein etwas anderer Mittelwert $60{,}65\cdot10^{-8}$. Der Fehler dieses Mittelwertes ist kleiner als ein Promille, und zwar ist[1])

$$e = (60{,}65 \pm 0{,}05)\cdot10^{-8}.$$

Die absoluten Werte der Ladungen, Radien und der Konstanten A sind mitsamt ihren Fehlern in Tabelle 4 angegeben. Wie aus dieser Tabelle ersichtlich, sind die durchschnittlichen Fehler der Radien und der Ladungen ziemlich gering, 0,63 bzw. 1,66 %. Der Mittelwert aller Ladungen, deren Abweichungen von demselben durchweg innerhalb der eben angeführten Fehlergrenzen liegen, beträgt $4{,}712\cdot10^{-10}$ elst. Einh., kommt also dem

[1]) Die einzige Unsicherheit, die diesem Werte anhaftet, rührt vom Reibungskoeffizienten für Stickstoff her, für den keine neueren Messungen vorliegen. Für die vorliegenden Berechnungen wurde für den Reibungskoeffizienten bei 0° C der Wert $1{,}675\cdot10^{-4}$ angenommen und die Temperaturkorrektur nach der Formel $\mu_t = \mu_0(1+\alpha t)^n$ berechnet. Dabei wurde für n der Wert 0,7733 eingesetzt [s. H. Markowski, Ann. d. Phys. (4) **14**, 742, 1904].

Elektronenwerte sehr nahe. Die Konstanten A liefern einen Mittelwert 0,875 und schwanken ebenfalls nicht mehr, als es ihre Fehler zulassen. Berücksichtigt man die Gewichte der einzelnen Messungen, so erhält man für die gemeinsame kleinste Ladung aller Selenteilchen sowie für den Koeffizienten des Widerstandsgesetzes A die Werte

$$e = (4{,}722 \pm 0{,}006) \cdot 10^{-10}$$

und

$$A = 0{,}887 \pm 0{,}003.$$

Die Radien der hier gemessenen Selenteilchen erstrecken sich von $1{,}712 \cdot 10^{-5}$ bis $4{,}149 \cdot 10^{-5}$ cm, liegen also in dem Gebiete, in welchem bisher nach der Evakuationsmethode vielfach kleinere Ladungen als das Elektron gemessen wurden. Die Messungen bei hohen Drucken liefern keine derartigen Ladungen, die mit normalen, d. h. in den theoretischen Grenzen liegenden Konstanten A verbunden wären. Da aber erst die Druckmethode die richtige Größenbestimmung der Teilchen ermöglicht, so muß man die bisher an Selenteilchen gefundenen Unterschreitungen der Elektronenladung als scheinbare bezeichnen.

Tabelle 4.

Pk. Nr.	A	$\pm m_A$ %	$a \cdot 10^5$ cm	$\pm m_a$ %	$e \cdot 10^{10}$	$\pm m_e$ %
21	0,906	9,21	1,712	0,94	4,722	2,62
39	0,900	12,32	1,835	1,66	4,876	4,57
37	0,875	13,26	2,114	1,17	4,812	3,00
34	0,965	6,80	2,279	0,84	4,754	2,14
36	0,849	5,49	2,598	0,56	4,649	1,36
42	0,840	7,00	2,640	0,64	4,816	1,56
61	0,886	12,83	2,886	0,64	4,572	1,84
29	0,810	0,43	2,902	0,29	4,728	0,20
20	0,849	3,94	3,008	0,37	4,778	0,87
62	0,935	10,62	3,171	1,02	4,613	3,04
63	0,924	0,82	3,214	0,16	4,717	0,22
57	0,877	4,85	3,248	0,37	4,586	0,99
69	0,772	10,35	3,325	0,78	4,803	2,32
66	0,801	6,96	3,350	0,46	4,686	1,17
17	0,984	5,06	3,399	0,37	4,661	0,96
18	0,922	0,47	3,406	0,21	4,755	0,37
64	0,797	10,86	3,681	0,61	4,588	1,83
54	0,863	4,78	4,149	0,33	4,707	0,79
Mittel	0,875	7,03	—	0,63	4,712	1,66

b) Die unregelmäßigen Teilchen. Außer der bereits im vorhergehenden behandelten regelmäßigen Teilchen wurde noch eine Anzahl von Selenteilchen gemessen, die sich äußerlich von den übrigen Teilchen scheinbar durch nichts unterschieden. Bildet man aber die $u \cdot E^{*1/3}$ und $l/E^{*1/3}$ für jedes Teilchen

und trägt sie in Abhängigkeit voneinander in einem Diagramm auf, so ergibt sich ein ganz anderes Bild als jenes der Fig. 3. Die Punkte liegen, wie Fig. 4 zeigt, nicht mehr auf einer Geraden, sondern verteilen sich auf mehrere Gerade, deren Neigungen voneinander verschieden sind. Die gestrichelte Kurve stellt das Widerstandsgesetz der regulären Teilchen dar. Sie liegt oberhalb der anderen Geraden und hat die steilste Neigung gegen die Abszissenachse. Schon aus der Figur kann man entnehmen, daß sowohl die α^* wie die β^* hier voneinander verschieden sind und daß also die in diesen enthaltenen Größen e, σ und A nicht konstant für alle Teilchen sein können. Noch übersichtlicher ergibt sich diese Tatsache aus der Tabelle 5.

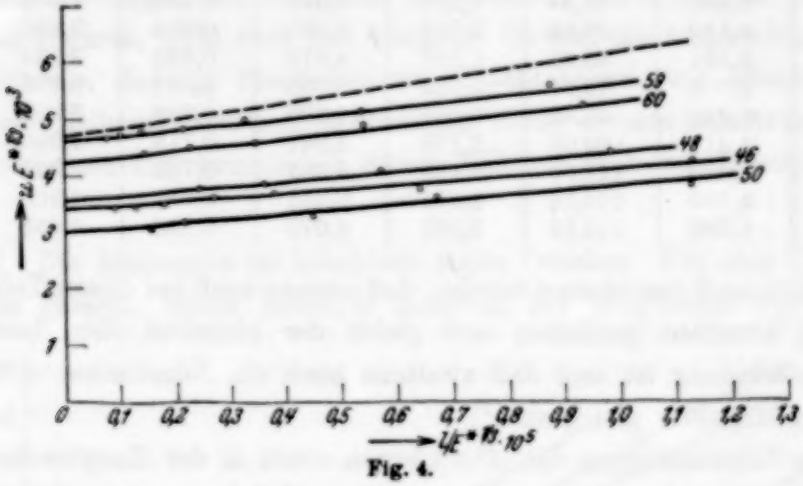


Fig. 4.

Die Ordinatenabschnitte α^* variieren kontinuierlich von $3{,}110 \cdot 10^{-3}$ bis $4{,}620 \cdot 10^{-3}$ und lassen sich zu keinem Mittelwert zusammenfassen. Daraus, sowie aus dem Ausdruck für α^* folgt zunächst, daß entweder σ oder e von Teilchen zu Teilchen verschieden ist. Dieselbe Ursache würde dann die Verschiedenheit der Neigungen β^*, in denen außer den beiden erwähnten Größen noch die Konstante A mitenthalten ist, hervorrufen. Nun läßt sich aber auf Grund der $A^2\sigma$ und der e/A, die in den weiteren Kolonnen der Tabelle 5 zusammengestellt sind, leicht entscheiden, ob die Ladungen der Teilchen oder aber deren Dichten als variabel anzusehen sind. Die e/A-Werte, welche aus den Druckmessungen gewonnen wurden, schwanken jedenfalls weniger als die $A^2\sigma$-Werte, wenn man die vier e/A-Werte: 10,005, 8,269, 9,804 und $12{,}298 \cdot 10^{-10}$, da sie scheinbar einer doppelten Ladung angehören, durch 2 dividiert. Der Mittelwert dieser e/A-Werte beträgt sodann $5{,}379 \cdot 10^{-10}$, stimmt also mit dem Mittelwert der e/A der regulären Teilchen gut überein. Dagegen weisen die $A^2\sigma$ Werte von 0,383 bis 2,415 auf und liegen sämtlich unterhalb der $A^2\sigma$ der regulären Teilchen. Aus diesen

Tabelle 5.

Pk. Nr.	$a^* \cdot 10^3$	β^*	$A^2\sigma$	$e/A \cdot 10^{10}$	A	$e \cdot 10^{10}$	n
15a[1])	3,852	131,77	3,649	3,868	0,925	3,467	5
15b	4,306	101,15	1,930	6,118	0,671	4,118	8
16a	3,912	101,73	2,148	5,022	0,710	3,566	5
16b	4,039	94,15	1,787	5,800	0,648	3,757	4
30a	4,388	133,24	3,347	4,914	0,886	4,355	4
30b	4,458	112,43	2,333	5,977	0,740	4,423	4
32	4,573	70,64	0,897	10,005	0,459	4,592	5
40	4,257	106,75	2,227	5,808	0,723	4,200	5
43	4,336	64,81	0,796	9,804	0,432	4,239	5
44	3,416	88,08	1,843	4,419	0,658	2,906	4
45	3,613	80,89	1,453	5,320	0,584	3,106	5
46	3,406	70,84	1,181	5,398	0,527	2,843	7
47	3,110	38,54	0,383	8,269	0,300	2,480	5
48	3,554	85,41	1,647	4,878	0,622	3,034	4
50	2,988	79,91	1,729	3,715	0,637	2,366	5
51	4,210	47,92	0,441	12,298	0,322	3,958	6
53	4,417	109,06	2,176	5,941	0,715	4,246	4
59	4,620	111,57	2,179	6,361	0,715	4,549	7
67	4,339	114,14	2,415	5,453	0,753	4,106	6
68	4,595	114,22	2,269	6,073	0,730	4,433	7

Tatsachen muß geschlossen werden, daß erstens auch bei diesen Teilchen die Ladung konstant geblieben und gleich der kleinsten oben bestimmten Elementarladung ist und daß zweitens auch die Konstanten A bei allen Teilchen ungefähr gleich sind[2]).

Die Schwankungen der $A^2\sigma$ können somit in der Hauptsache auf die Verschiedenheit der mittleren Dichten dieser Teilchen zurückgeführt werden. Das oben aufgestellte Kriterium für die Richtigkeit der Größen- und Ladungsbestimmung kleiner Teilchen aus einem Widerstandsgesetz, auf die in diesem Abschnitte behandelten Teilchen angewendet, zeigt, daß die unter Voraussetzung einer konstanten, kompakten Dichte berechneten kleineren Ladungen als das Elektron nur scheinbare sind und bloß Rechengrößen ohne reelle Bedeutung darstellen. Das richtigere Verfahren bei diesen Teilchen wäre, in Anbetracht der ziemlich konstanten e/A-Werte, die Konstante A, die für Selen auf Grund der Messungen an regulären Teilchen gewonnen wurde, vorauszusetzen und aus den e/A-Werten die Ladung zu berechnen. Setzt man also in den Mittelwert der e/A, der sich zu

[1]) Die mit doppelter Bezeichnung (z. B. „15a") versehenen Probekörper sind sowohl bei tieferen als auch bei höheren Drucken gemessen worden. Die Daten der a-Zeile beziehen sich auf den ersten, die der b-Zeile auf den zweiten Fall.

[2]) Dieses gilt natürlich nur insofern, als die hydrodynamischen Verhältnisse bei Teilchen mit nicht regulärer Dichte durch die Strukturänderung der Teilchen nicht mit beeinflußt werden.

5,379 ergeben hat, die mittlere Konstante für Selen $A = 0{,}887$ ein, so erhält man für die mittlere Ladung dieser unregelmäßigen Teilchen den Wert $4{,}771 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh., also genau den Elektronenwert. Wird dagegen die Dichte des kompakten Selens vorausgesetzt, wie das bisher bei der Auswertung der Meßresultate nach der Evakuationsmethode üblich war, so ergeben sich die in den letzten Kolonnen der Tabelle 5 angeführten Werte für A und e.

Die Konstanten A schwanken von 0,3 bis 0,753 und liegen unterhalb der theoretischen Grenzen. Die scheinbar kleineren Ladungen bewegen sich zwischen den Werten 2,366 und $4{,}549 \cdot 10^{-10}$, stellen also die bisher als Unterschreitungen des Elektrons angesehenen Ladungen dar, die aber, wie gezeigt wurde, nicht reell sein können. Ob sich die Unterschreitungen des Elektrons, die aus Messungen an Metallteilchen, wie Platin, Gold, Silber usw. deduziert wurden, in ähnlicher Weise werden aufklären lassen, könnten weitere Untersuchungen dieser Teilchen nach der Druckmethode zeigen.

§ 4. Die Messungen bei hohen und tiefen Drucken. Um eine Übersicht über das gesamte bisher erreichte Intervall der Weglängen von 0,1 bis

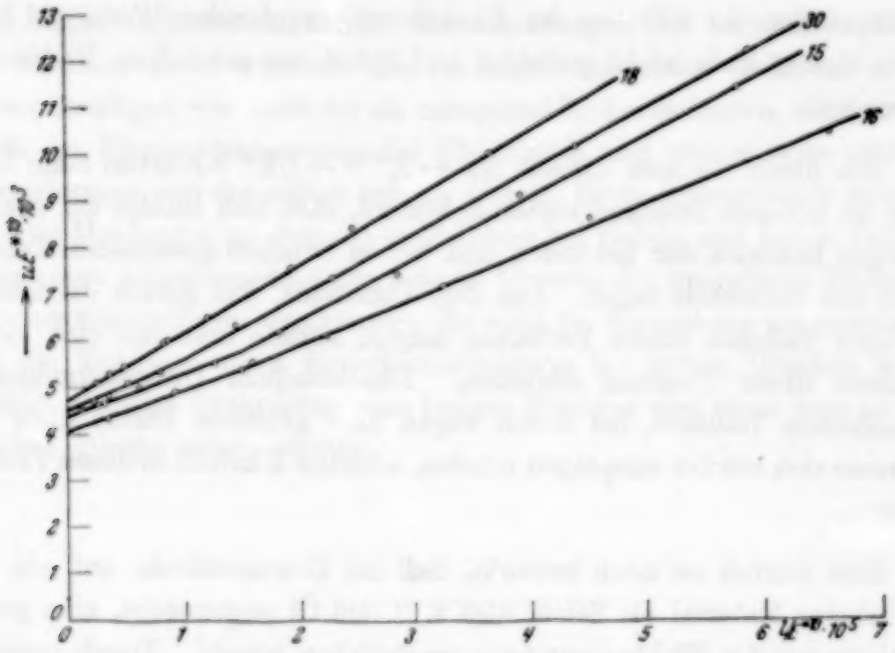


Fig. 5.

etwa $10 \cdot 10^{-5}$ cm zu bekommen, wurden vier Selenteilchen im Druckbereiche von 10 Atm. bis ungefähr 150 mm Hg gemessen. Die $u \cdot E^{*1/3} - l/E^{*1/3}$-Kurven dieser Teilchen sind in Fig. 5 eingetragen. Wie man sieht, liegen

nur die Punkte des Teilchens Nr. 18 auf einer Geraden, während die Kurven der anderen drei Teilchen merkwürdige Knicke beim Abszissenwert 1 aufweisen. Nun gehört aber das Teilchen Nr. 18 zu den regelmäßigen, die richtige Konstanten A liefern und durchweg Elektronenladungen tragen. Bei diesem Teilchen wird die Extrapolation der $u \cdot E^{*1/3}$-Werte, die bei tiefen Drucken erhalten wurden, keinen wesentlichen Unterschied in der Größe des Teilchens und dessen Ladung gegenüber den wirklichen Werten verursachen. Anders liegt der Fall bei den übrigen drei Selenteilchen, deren Daten unter Nr. 15a, b, 16a, b und 30a, b in Tabelle 5 zusammengestellt sind. Wenn man aus den Werten $A^2\sigma$, die bei tieferen Drucken gewonnen wurden, schließen würde, so könnte man z. B. die Teilchen 15a und 30a als regelmäßig bezeichnen und deren Ladungen $3{,}467 \cdot 10^{-10}$ bzw. $4{,}355 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh. als Unterschreitungen des Elektronenwertes deuten, sofern natürlich die Abweichungen dieser Ladungen vom Elektron aus den Beobachtungsfehlern hinausfallen. Berücksichtigt man aber die entsprechenden Daten dieser Teilchen, die sich aus den Druckmessungen ergeben und unter Nr. 15b bzw. 30b in der oberen Tabelle angeführt sind, so wird man gezwungen sein, dieselben zu den unregelmäßigen zu zählen. Sie liefern zu kleine $A^2\sigma$ und können somit keine normale mittlere Dichte haben. Die Extrapolation der sich aus der Evakuierung ergebenden Werte auf $l = 0$ ist in diesem Falle nicht gestattet und liefert nur scheinbare Radien und Ladungen.

Wie dieser flachere Verlauf der $u \cdot E^{*1/3} - l/E^{*1/3}$-Kurven beim Übergang zu höheren Drucken zustande kommt, läßt sich infolge der noch zu geringen Statistik der bei tiefen und hohen Drucken gemessenen Teilchen nicht mit Sicherheit sagen. Aus dem Umstande, daß gerade die unregelmäßigen Teilchen dieses Verhalten zeigen, könnte man auf eine lockere Struktur dieser Teilchen schließen. Diesbezügliche Untersuchungen an metallischen Teilchen, bei denen wegen ihrer größeren Dichte diese Verhältnisse sich stärker ausprägen würden, könnten Klarheit in dieses Problem bringen.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß die Druckmethode auf ein einheitlicheres Material als Selen, also z. B. am Öl angewendet, eine genaue Bestimmung des Elektronenwertes ermöglichen könnte. Durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen könnte man den Fehler in der Ladungsmessung unter $1\,^0/_{00}$ herunterdrücken und so die in der jüngsten Zeit wieder aufgetauchten Bedenken bezüglich des genauen Wertes des Millikanschen Elektrons überprüfen.

§ 5. Zusammenfassung. Für die experimentelle Ermittlung des Widerstandsgesetzes kleiner Teilchen in Gasen ist es notwendig, die Messungen in jenem Gebiete der l/a-Werte durchzuführen, für welche die Theorie ganz bestimmte Aussagen über die Reibung und Gleitung der Gasmolekel an der Oberfläche der Teilchen machen kann. Diese Bedingung war bei den bisherigen Messungen nach der Evakuationsmethode nicht erfüllt. Erst in der vorliegenden Arbeit gelang es, Geschwindigkeitsmessungen ein und desselben Teilchens bei mehreren höher werdenden Drucken auszuführen und auf diese Weise die Stokes-Cunninghamsche Beweglichkeitsbeziehung in ihrem strengen Gültigkeitsbereiche an Selenteilchen zu überprüfen, sowie deren Materialkonstante A zu bestimmen. Durch die Druckmethode erlangen die Messungsergebnisse kleiner Teilchen der Radiengrößen bis $1 \cdot 10^{-5}$ cm dieselbe Beweiskraft wie diejenigen der größten Öltropfen der Größenordnung 10^{-4} cm, da sie im selben Maße wie die letzteren von der Extrapolation der u—l-Kurven auf $l = 0$ unabhängig sind.

Die Messungen bei hohen Drucken liefern ein Kriterium für die richtige Größen- und Ladungsbestimmung kleiner Teilchen und zeigen im Gegensatz zu den Messungen bei tieferen Drucken, daß unter den Selenteilchen auch solche vorkommen, die die Voraussetzungen der kompakten Dichte und Struktur nicht erfüllen. Die Ladungen sämtlicher Teilchen, sowohl der regelmäßigen wie auch der als unregelmäßig bezeichneten, sind von der Größe des Elementarquantums der Elektrizität und weisen keine größeren Abweichungen von demselben auf, als dies die Beobachtungsfehler zulassen.

Die Messungen an demselben Teilchen bei hohen und tiefen Drucken geben einen Anhaltspunkt dafür, was die Ursache des irregulären Verhaltens mancher Selenteilchen sein könnte. Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß die Teilchen, deren Beweglichkeitskurve bei hohen Drucken anders verläuft als beim Evakuieren, eine lockere Struktur und somit eine kleinere mittlere Dichte haben dürften.

Über den Einfluß der Gitterbindung auf die K_α-Linie des Kohlenstoffs.

Von **M. Renninger** in Stuttgart.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 8. August 1932.)

I. Einleitung. Eine große Zahl von Arbeiten der letzten Jahre befaßte sich mit Untersuchungen über irgendwelche außeratomaren Einflüsse auf die Röntgenspektren der Elemente, Einflüsse chemischer und kristallographischer Bindung. Sowohl die Absorptionskanten als auch die verschiedenen Linien sind auf solche Einflüsse untersucht worden[1]). Eine Sichtung der sehr großen Menge der Ergebnisse wird außerordentlich erschwert durch die Tatsache, daß sich die Einflüsse der Bindung aus mehrerlei Ursachen zusammensetzen und es meist schwer fällt, die verschiedenen Ursachen gegeneinander abzuschätzen und den resultierenden Effekt unter sie aufzuteilen. Es scheint deshalb besonders angebracht, die experimentellen Bemühungen auf eine Ausschaltung eines Teiles der Einflüsse zu konzentrieren. Über einige Versuche in dieser Richtung soll im folgenden berichtet werden. Ihr Gegenstand war die K_α-Linie des Kohlenstoffs. Mehrere Umstände lassen diese Linie für eine solche Untersuchung als sehr geeignet erscheinen:

1. Kohlenstoff steht in zwei elementaren Modifikationen zur Verfügung, die sehr wesentliche strukturelle Unterschiede aufweisen, jedoch sind es ja nur Unterschiede der Bindung zwischen gleichartigen Atomen, wodurch alle chemischen Einflüsse, z. B. solche der Wertigkeit, wegfallen.

2. Diese beiden Modifikationen, Graphit und Diamant, sind (im Gegensatz z. B. zu Schwefel oder Phosphor) sehr hitzebeständig und ertragen deshalb das Elektronenbombardement auf der Antikathode, ohne sich irgendwie zu verändern.

3. Die Linie liegt im ultraweichen Röntgengebiet. Dort machen sich irgendwelche Effekte — Linienverschiebungen, Aufspaltungen oder Verbreiterungen — von bestimmtem Voltbetrag viel stärker bemerkbar, da die Anregungsspannung der Linien selbst nur noch einige 100 Volt beträgt. Andererseits versagt allerdings in diesem Gebiet die kristallspektroskopische Methode und man ist auf die Strichgitterspektroskopie angewiesen, die bezüglich Auflösungsvermögen und Dispersion bei gleicher

[1]) Eine zusammenfassende Darstellung siehe bei R. Glocker, Die Naturwissensch. **20**, 537, 1932.

Wellenlänge der Kristallmethode unterlegen ist. Jedoch ist bei etwa 50 Å das Auflösungsvermögen in Volt schon demjenigen eines Kristalls bei 10 Å gleichwertig, und zwar wegen der großen Reflexionsbreite der Kristalle im langwelligen Gebiet.

Die Erweiterung des zugänglichen Spektralgebietes, welche die Einführung der Strichgitterspektroskopie mit sich brachte, hat natürlich schon mehrfach auch zu Aufnahmen der C K_α-Linie geführt, sogar zu besonders eingehender Beschäftigung mit ihr vor allem auch deshalb, weil sie sich einer Untersuchung besonders leicht darbietet. Sie tritt nämlich sehr häufig auf den Spektralaufnahmen ungewollt auf, wahrscheinlich infolge von irgendwelchen organischen Dämpfen, die sich auf der Antikathode niederschlagen. Um so überraschender ist die Tatsache, daß die bisherigen Ergebnisse gerade für diese Linie nicht sehr gut übereinstimmen. Sicher keine Realität wird allerdings die von Faust[1]) gefundene Feinstruktur besitzen, wie Södermann[2]) schon eindeutig beweist und wie auch die folgenden Versuche zeigen. Jedoch ganz unerklärlich ist die zwischen Söderman und Prins[3]) bestehende Diskrepanz der gefundenen Linienbreite. Söderman gibt „etwas über 1 Å", Prins 3 bis 4 Å für die Gesamtbreite am Fuß der Linie. Angesichts der sehr sorgfältigen Ausführung beider Untersuchungen können zur Erklärung kaum irgendwelche experimentellen Fehler herangezogen werden. Auch stimmen die Breiten sämtlicher anderer gemessenen Linien viel besser überein. Bei beiden Forschern beziehen sich die Ergebnisse auf die oben erwähnte spontan auftretende „Verunreinigungs"-Linie. Prins erwähnt noch kurz Aufnahmen mit Graphit und Diamant, für die er jedoch keine Unterschiede feststellt, die Linienbreiten scheinen ihm allerdings etwas geringer zu sein als die der „Verunreinigungs"-Linie.

Die hier folgenden Versuche erstrebten vor allem möglichst genaue vergleichende Untersuchungen über die Form der Linien in Abhängigkeit von der Gitterbindung. Im Verlauf der Untersuchungen ergab es sich als wünschenswert, auch noch die Kohlenstofflinie von *Carborund* einzubeziehen.

II. Experimentelles. Der für die folgende Messungen verwendete Gitterspektrograph[4]) wurde schon vor längerer Zeit von Dr. Ehrenberg entworfen und von der Firma Dr C. Leiss, Berlin-Steglitz, angefertigt. Er stellt eine

[1]) L. Y. Faust, Phys. Rev. **36**, 161, 1930.
[2]) M. Söderman, Phys. Rev. **36**, 1414, 1930; ZS. f. Phys. **65**, 656, 1930.
[3]) J. A. Prins, ZS. f. Phys. **69**, 618, 1931.
[4]) Allgemein Näheres über die Methode der Strichgitterspektroskopie siehe M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 2. Aufl., S. 393ff.

Kombination des Thibaudschen[1]) und des Bäcklinschen[2]) Spektrographen dar. Maßgebend für die Konstruktion war der Gesichtspunkt, ohne Verringerung der Genauigkeit für Relativmessungen eine Verbilligung der Apparatur zu erzielen. Die äußere Ansicht des Spektrographen zeigt Fig. 1. Er besteht im wesentlichen in einem langen weiten Messingrohr, in das von links her die Röntgenstrahlen durch einen Spalt von 0,045 mm Breite eintreten können. Das Spektrographenrohr wird bei *d* senkrecht von einem zweiten Rohr durchsetzt. In diesem befindet sich der Gitterträger *G*. Er ist in einem vakuumdicht von unten her eingeführten Konus, ebenfalls mittels Konus, eingesetzt und ist leicht herauszunehmen. Der eingeführte

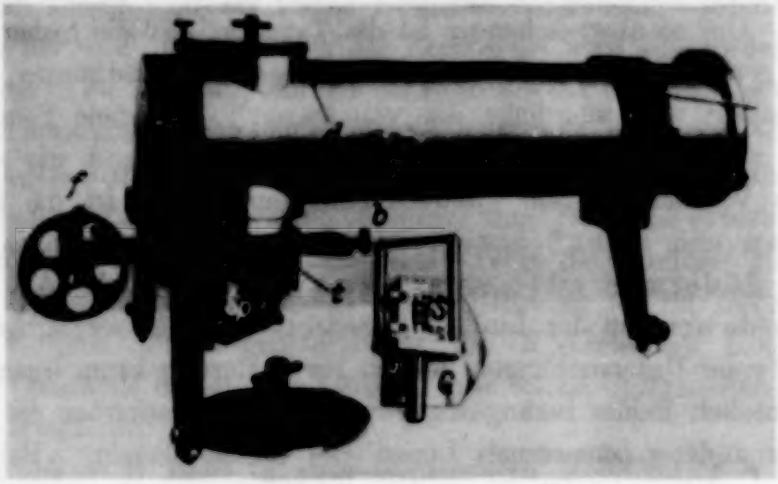


Fig. 1. Ansicht des Spektrographen mit Gittertisch (*G*).

Konus vermittelt die Drehungsmöglichkeit des Gitters von außen. Er trägt einen in Grade geteilten Teilkreis *t* zu ungefährer Ablesung der Winkelstellung. Nach Feststellung der Schraube *b* erfolgt die Feinregulierung der Gitterstellung mit Hilfe des Mikrometerwerks *f*. Eine am unteren Ende der Drehungsachse angebrachte planparallele Spiegelglasplatte *Sp* ermöglicht eine optische Einstellung mittels Fernrohr zu genauer Reproduktion einer bestimmten Gitterstellung sowie zu exakter Ausführung einer Gitterschwenkung um 180°. Der Abstand Spalt—Drehachse beträgt 15 cm. Der Gitterträger *G*, in der Figur herausgenommen, besteht im wesentlichen in einem Messingklotz mit der genau in der Konusachse liegenden Anlagefläche für das Gitter, die für den Strahlendurchgang eine Einfräsung enthält. Die von hinten her einschiebbare Strahlschneide *S* steht dann genau in der

[1]) J. Thibaud, Phys. ZS. **29**, 241, 1928.
[2]) E. Bäcklin, Dissertation Uppsala 1928.

Drehachse, wenn sie an dem Gitter anliegt. Da die Justierung von Anlagefläche und Schneide ein für allemal bei der Anfertigung erfolgte, ist eine besondere Möglichkeit hierzu (Kreuzschlittentisch) entbehrlich.

Als Gitter wurde ein auf Glas geritztes Original-Siegbahngitter mit 600 Str./mm verwendet. Bei der geringen Breite der geritzten Fläche (3 mm) dient im allgemeinen diese als zweite Ausblendung und ein zweiter Spalt oder eine Schneide hierfür ist entbehrlich. Jedoch ist bei der Kohlenstoff-K_α-Linie der Winkel zwischen Gitterebene und gebeugtem Strahl erster Ordnung bei einem Glanzwinkel von $^1/_2{}^0$ so groß (etwa 4^0), daß die Breite des Strahlbündels nach dem Verlassen dieser ganzen Gitterfläche von 3 mm Breite etwa 0,22 mm betragen würde. Gegenüber einer Breite der zu beobachtenden Linie von der Größenordnung weniger als 1 mm ist diese Verbreiterung unzulässig groß, vor allem auch in Anbetracht der unvermeidlichen anderen die Linien verbreiternden Faktoren [Auflösungsvermögen, Winkeldivergenz des einfallenden Bündels[1])]. Aus diesem Grunde wurde die Schneide bis auf etwa 15 μ angenähert und das Gitter so weit in Richtung auf die Röntgenröhre hin verschoben, daß sich die wirksame Gitterfläche auf ein Drittel, d. h. 1 mm Länge, verringerte.

Die photographische Schicht befindet sich am rechten Ende des Spektrographen in einer Entfernung von 50 cm von der Gitterachse. Ein vor ihr angebrachter Klappmechanismus gestattet, ihre obere oder untere Hälfte abzuschirmen. Er kann während des Betriebs magnetisch betätigt werden und ermöglicht somit, zwei Aufnahmen hintereinander auszuführen.

Als Röntgenröhre diente anfangs ein älteres Modell der Siegbahnschen Metallröhre mit Strichfokus und Oxydkathode, später wurde eine speziell für den Spektrographen passende Röhre in der Institutswerkstatt angefertigt. Diese neue Röhre ermöglicht eine genauere Justierung und Fokussierung und ist bequem abnehmbar. Sie wurde als Ionenröhre in Betrieb genommen und arbeitet vorzüglich. Ionenbetrieb hat den Vorzug, daß die an sich schon geringere Kathodenzerstäubung nur zu einem Niederschlag des leichtatomigen Aluminiums führt, das von der erzeugten Strahlung nichts Wesentliches absorbiert. Der Druck wird mit Hilfe eines Nadelventils eingestellt, durch welches das Betriebsgas aus einem großen Vorvakuumgefäß einströmt. Die Antikathodenmaterialien wurden anfangs als Pulver teils in aufgerauhte Metallplättchen eingerieben (Graphit), teils eingepreßt

[1]) Diese letztere vermindert sich unter den gegebenen Verhältnissen infolge der schon von Thibaud angegebenen Fokussierungseigenschaft des Gitters für das gebeugte Bündel auf ungefähr ein Achtel.

(Diamant), jedoch später meist in größeren Stücken eingelassen. Diese Verwendungsart erwies sich auch für Diamant und Carborund als sehr bequem[1]). (Carborund wurde durch Einbetten in geschmolzenes Silber gefaßt.) Außerdem konnte beim Diamant nachgeprüft werden, daß das Ergebnis an einem Einkristall genau dasselbe ist, wie an Pulver (von Carborund wurde keine Aufnahme mit Pulver-Antikathode gewonnen). Die Röhre arbeitet bei einer Spannung von 20 kV am zuverlässigsten mit einer Emission von 10 bis 20 mA, was auch für die schlecht wärmeleitenden Antikathodenmaterialien die Grenze der Belastbarkeit darstellt. Der Brennfleck kann durch ein Fenster in der Röhrenwand während des Betriebes beobachtet werden.

Der ganze Spektrograph mit der Röhre wird auf das Betriebsvakuum gebracht mit Hilfe einer Gaede-Siegbahnschen Scheiben-Molekularpumpe.

Die Belichtungszeiten bewegten sich in der Größenordnung von 10 Stunden. Nur bei Carborund war sie viel größer, 200 Stunden. Ursache dafür ist die starke Absorption der Linie in der Antikathode durch den Siliciumgehalt.

Bei den ersten Aufnahmen trat ein starker photographischer Schleier auf, als dessen Ursache eine von der Antikathode diffus reflektierte Elektronenstrahlung festgestellt wurde[2]). Nach Anbringung eines starken hufeisenförmigen Elektromagneten zwischen Gitter und Film verschwand die Schleierschwärzung völlig.

Aufnahmematerial war Schleussner-Doneo-Film, der sich auszeichnet durch sehr schön geradlinige Gradationskurve im normalen Wellengebiet und außerordentlich klares Arbeiten. Ein Nachteil ist sein grobes Korn, das eine genaue Photometrierung sehr erschwert. Photometriert wurde mit einem Hartmannschen Mikrophotometer mit lichtelektrischer Zelle in Rosenbergschaltung. Die Projektion des Photometerspalts am Ort der photographischen Schicht hat die Größe 0,08 : 1,0 mm. Jede Linie wurde zehnmal an verschiedenen Stellen ihrer Längsausdehnung durchphotometriert. Die Mittelwerte aus den zehn Meßreihen sind dann weitgehend von den Kornschwankungen frei. Hierzu mußte die Längsausdehnung

[1]) Der Firma Urbanek & Co., Frankfurt, sind wir zu großem Dank verpflichtet für kostenlose Überlassung eines schon sauber gefaßten Diamantkristalls. Ebenso der Firma „Deutsche Karborundum-Werke", Düsseldorf-Reisholz, für eine große Carborunddruse zur Auswahl eines geeigneten Kristallstückes.

[2]) Aus der Erdfeldablenkung ergab sich die Geschwindigkeit der Elektronen von der Größenordnung der Röhrenspannung.

natürlich sehr genau zur mikrometrischen Verschiebung auf dem Photometertisch ausgerichtet werden, zur Vermeidung einer durch die Mittelung verursachten Verbreiterung der endgültigen Kurve. Ein wichtiger Vorteil dieses Photometers gegenüber den üblichen Registrierphotometern besteht darin, daß sich die Meßwerte leicht in absolute Schwärzung umrechnen lassen.

III. Ergebnisse. Aus der großen Zahl der gewonnenen Photometerkurven der Linie sind in Fig. 2 und 3 einige wiedergegeben. In Fig. 2 zuerst einzeln die Kurven für die drei Antikathodenmaterialien Graphit, Diamant, Carborund. Zunächst mag als versuchstechnisch sehr wichtig folgendes vorausgeschickt werden: Es konnte festgestellt werden, daß das spontane Auftreten der C K_α-Linie nur dann erfolgt, wenn das Antikathodenmaterial während des Betriebs ziemlich kalt bleibt, mindestens nicht zum Glühen kommt, also bei verhältnismäßig geringer Brennfleckbelastung und bei Verwendung eines guten Wärmeleiters als Antikathode. Eine stärkere Erwärmung der Antikathode scheint dagegen die Bildung eines Kohlenstoff enthaltenden Niederschlags zu verhindern. Z. B. wurde bei Verwendung von schlechtleitenden Materialien (etwa Eisen) auch in längster Expositionszeit keine Spur der Linie gefunden, während sie oft bei Cu- oder Al-Antikathode und geringer Belastung schon nach kurzer Zeit auftrat. Dadurch ergab sich also die Möglichkeit, eine Fälschung der Ergebnisse durch diese „Verunreinigungs"-Linie mit Sicherheit zu vermeiden, durch möglichst hohe Belastung und, bei Verwendung von pulverförmigem Material, durch schlecht wärmeleitende Unterlagen. Fig. 3 zeigt

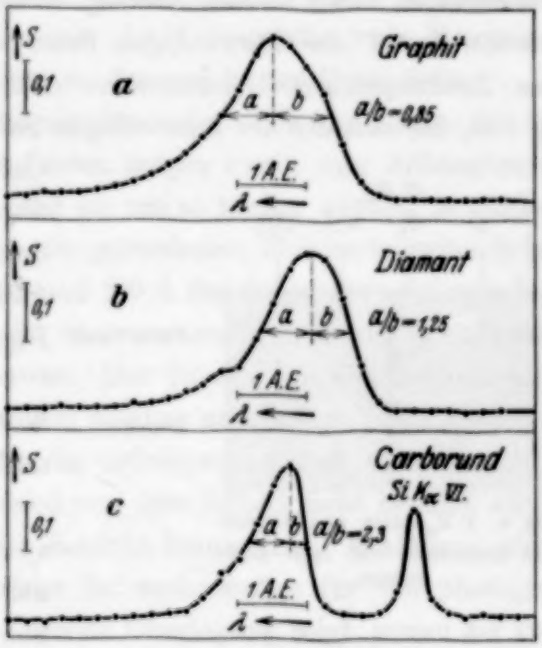


Fig. 2. Photometerkurven der Kohlenstoff-K_α-Linie von Graphit, Diamant und Carborund (auf gleiche Höhe umgerechnet).

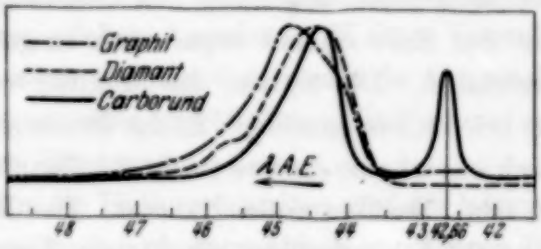


Fig. 3. Die drei Photometerkurven in richtiger Wellenlage übereinander gezeichnet.

die drei Kurven in relativ zueinander richtiger Lage. Sie wurden gewonnen aus solchen Aufnahmen, die übereinander die Graphit- und Diamant-, oder Graphit- und Carborundlinie enthalten, jeweils beide Linien direkt hintereinander aufgenommen, ohne jede Veränderung am Spektrographen. In Fig. 4 ist eine Vergrößerung aus einer solchen Aufnahme, für Graphit-Carborund, zu sehen.

Alle Kurven zeigen auf der langwelligen Seite einen langsamen, auf der kurzwelligen einen steilen Anstieg. Der schwache Schleierwert liegt fast durchweg auf der kurzwelligen Seite tiefer, was für das Vorhandensein des Bremsspektrums, zusammen mit dem Auftreten der C K-Kante spricht, die sich auf der kurzwelligen Seite unmittelbar anschließt. In der Carborundaufnahme ist dies allerdings durch einen starken Anstieg des Schleiers nach kurzen Wellen hin verdeckt, ebenso in der Graphitkurve von Fig. 3.

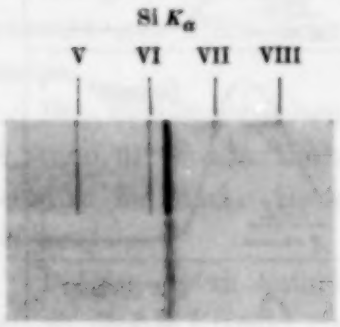


Fig. 4. C K_α-Linie von Graphit und Carborund auf *einer* Aufnahme.

Jedoch im übrigen ist der Verlauf der drei Kurven wesentlich verschieden:

Die Graphitlinie hat eine unsymmetrische Form, einen Höcker auf der kurzwelligen Seite, der den Schwerpunkt nach kurzen Wellen hin verschiebt. Die Linie sieht so aus, als ob sie auf der kurzwelligen Seite einen Begleiter hätte. Die Diamantlinie dagegen zeigt das Aussehen einer normalen Linie, abgesehen von dem langwelligen kontinuierlichen Anstieg, der den Schwerpunkt sogar nach langen Wellen hin vom Maximum aus verschiebt. Die Spitze des Maximums ist bei der Graphitlinie schärfer als bei der Diamantlinie. In der Breite sind beide Linien kaum verschieden, doch scheint eine größere Breite der Graphitlinie um etwa 0,2 Å sichergestellt zu sein. Darüber unten Näheres. Das Maximum der Graphitlinie ist um etwa 0,4 Å langwelliger als das der Diamantlinie[1]).

Noch größer dagegen ist der Unterschied zwischen Graphit und Carborund. Die Carborundlinie ist bedeutend schärfer als die beiden anderen,

[1]) Der an der Diamantlinie auf der langwelligen Seite unten sichtbare Höcker wurde mehrmals gefunden. Bei subjektiver Betrachtung der Aufnahmen erscheint er als schärferer Begleiter der Hauptlinie. Daß er Realität besitzt und für Diamant charakteristisch ist, erscheint wahrscheinlich, ist jedoch nicht sichergestellt. Eine Deutung als O-K_{α_1} II kommt nicht in Frage, da dies langwelliger wäre (> 47 Å).

was sich ohne weiteres schon auf der Aufnahme (Fig. 4) erkennen läßt. Das Maximum fällt ungefähr mit dem Diamantmaximum zusammen, etwas kurzwelliger, und auch die Unsymmetrie der Linie ist ähnlich der Diamantlinie. Jedoch ist der Anstieg auf kurzwelliger Seite ungleich steiler. Auch nach langwelliger Seite hin ist der Abstieg von der Spitze unvermittelter, mehr dem der Graphitlinie ähnlich.

Ein anschauliches Bild von den sehr verschiedenen Symmetrieverhältnissen der Linien erhält man auf Grund des in Fig. 2 angezeigten Verhältnisses a/b, d. h. des Verhältnisses der Linienweite vom Maximum aus in halber Höhe auf langwelliger zu der auf kurzwelliger Seite.

Hinsichtlich der absoluten Linienbreiten zeigte sich ein Effekt, der bis heute noch nicht geklärt ist. Die Linien zeigen hierin eine Abhängigkeit von ihrer Maximalschwärzung, so, daß sie um so breiter werden, je stärker sie geschwärzt sind. So schwanken die gefundenen Halbwertsbreiten[1]) bei Graphit und Diamant zwischen 1,2 und 2,0 Å für Schwärzungen zwischen 0,05 und 0,55. Die Abhängigkeit ist überraschend gut linear. Dabei verändert sich auch die Linien*form* etwas. Der Höcker der Graphitlinie wird bei den ganz schwachen Schwärzungen weniger ausgeprägt (dagegen bleibt auch hier die Unsymmetrie vollständig erhalten, so daß man eindeutig sieht, daß der wesentliche Unterschied von dem Effekt nicht berührt wird). Überstrahlungserscheinungen in der Schicht kommen zur Erklärung nicht in Frage. Unter der Annahme eines Schwellenwertes für die photographische Schicht könnte, wie eine einfache Überlegung zeigt, genau der vorliegende Effekt geklärt werden. Jedoch alle bisherigen Erfahrungen über die Schwärzungsgesetze der Röntgenstrahlen und auch eigene mühsame Messungen der Gradationskurve (Schwärzung-Zeit-Kurve) direkt an der Kohlenstofflinie widersprechen einer solchen Annahme. Weitere Versuche zur Aufklärung des Effektes sind noch beabsichtigt, zumal da festgestellt werden konnte, daß er sich auch an einer gewöhnlichen Debyelinie mit Kupferstrahlung, also im normalen Röntgengebiet, zeigt.

Als wahrscheinlichste Werte für die Halbwertsbreiten gibt die folgende Tabelle solche, die aus Aufnahmen in den photographisch günstigsten Bereichen für die Maximalschwärzung, $S = 0{,}2 - 0{,}4$, entnommen sind:

	Halbwertsbreite.				
Graphit	1,4 bis 1,7 Å	=	$8^1/_2$ bis	$10^1/_2$	Volt
Diamant	1,2 „ 1,5 Å	=	$7^1/_2$ „	9	„
Carborund	etwa 0,9 Å	=	etwa	$5^1/_2$	„

[1]) Die folgenden Breitenangaben beziehen sich immer auf die gesamte Breite in halber Höhe, da die Angabe der sogenannten „Halbweite" bei diesen unsymmetrischen Linien ihren Sinn verliert.

Also auch diese Werte liegen erheblich über dem von Söderman angegebenen. Dagegen kommen sie dem Prinsschen ziemlich nahe. Von Söderman findet sich eine Angabe der Halbweite zu 0,3 Å (also Halbwertsbreite, 6 Å) im Siegbahnschen Buch[1]). Prins gibt keine Halbwertsbreite an, doch läßt sich aus den von ihm wiedergegebenen Kurven durch Umzeichnung auf Kurven mit absoluter Schwärzung als Ordinate (eine solche Umzeichnung ist ungefähr möglich, da Prins seine Galvanometer-Nullpunkte angibt) die Halbwertsbreite abschätzen zu 1,5 bis 1,9 Å.

Die Ursache der Diskrepanz von Söderman ist sehr rätselhaft. Man wird natürlich immer geneigt sein, einer schärferen Linie mehr Glauben zu schenken. Jedoch ist die Möglichkeit einer apparatell bedingten Verbreiterung von solchem Ausmaß völlig ausgeschlossen, das beweist schon in Fig. 2 und 4 die Schärfe der direkt benachbarten Si K_α-Linie sechster Ordnung auf der Carborund-Graphit-Aufnahme. Keineswegs kommt auch der oben angegebene Effekt der Abhängigkeit von der Schwärzung für eine Erklärung in Frage, da die Linienbreiten bei bestimmter Schwärzung durchaus reproduzierbar sind. Auch geben die Linien von geringster, kaum mehr photometrierbarer Schwärzung (bis zu $S = 0{,}04$ bei Graphit) noch annähernd das Doppelte des Södermanschen Breitenwerts.

Die Si-Linie ermöglicht auch eine genaue Feststellung der absoluten Lage der Linien. Legt man für die Wellenlänge von Si K_α den neuesten Wert von 7,11 Å zugrunde, so ergeben sich die Maxima der Kohlenstofflinien folgendermaßen:

Graphit	44,76 Å,
Diamant	44,49 Å,
Carborund	44,36 Å.

Prins gibt für das Maximum seiner Linie 44,65 Å, Söderman für die Linie überhaupt 44,54. Wenn damit der Linienschwerpunkt gemeint ist, so scheint die Übereinstimmung befriedigend.

Die „Verunreinigungs"-Linie wurde auch, allerdings nur einmal, in gut photometrierbarer Stärke gewonnen und ergab sich genau identisch mit der Graphitlinie (vielleicht etwas breiter). Dies spricht dafür, daß sich der Kohlenstoff, der ihre Emisison verursacht, durch Reduktion von Fettdämpfen als *Graphit* auf der Antikathode niederschlägt[2]).

---

[1]) Spektroskopie der R.-Str., 2. Aufl., S. 411.

[2]) Daß auch der sogenannte „amorphe" Kohlenstoff das Gitter des Graphits besitzt, wurde kürzlich von U. Hofmann (ZS. f. angew. Chem. **44**, 841, 1931) nachgewiesen.

IV. Diskussion. Der schon in der vorläufigen Mitteilung[1]) gegebene Deutungsversuch der ersten Teilergebnisse auf Grund der Blochschen Theorie der elektrischen Leitfähigkeit soll kurz noch in einigen Punkten ergänzt werden. Nach den neueren theoretischen Anschauungen muß, wie Herr Dr. Bethe so freundlich war, mündlich mitzuteilen, auch bei homöopolarer Bindung im Kristall eine Verbreiterung der Elektronenterme infolge von Austauschvorgängen erwartet werden. Dadurch ließe sich einigermaßen die relativ große Breite, auch der Diamantlinie, erklären. Nach wie vor steht wohl fest, daß die Graphitlinie aus zwei Komponenten besteht, und daß als Ursache hierfür eine Aufspaltung des L-Terms, der ja im Kohlenstoffatom zugleich äußerster Term ist, infolge der zweierlei Bindungsarten des Graphits in und senkrecht zu der hexagonalen Basisebene anzusehen ist. Für die geringe Breite der Carborundlinie könnte eine Erklärung in der Richtung gesucht werden, daß der die Termverbreiterung verursachende Elektronenaustausch zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen durch die eingelagerten Si-Atome und die dadurch bedingte größere Entfernung der Kohlenstoffatome behindert wird. Nach der Theorie findet Elektronenaustausch hauptsächlich nur zwischen gleichartigen Atomen statt.

Für die Be K_α-Linie (115 Å) wurde von Houston[2]) kürzlich in befriedigender Übereinstimmung mit der Erfahrung die Breite nach der Sommerfeld-Paulischen und nach der Blochschen Theorie berechnet zu etwa 10 bis 15 Å = 8 bis 12 Volt. Von dieser Größenordnung sind ja auch die Voltbreiten der Kohlenstofflinien.

Die allgemeine Tendenz der Linien, auf der kurzwelligen Seite steiler abzubrechen als auf der langwelligen, könnte vielleicht auf eine nicht volle Besetzung der an der Emission der Linien beteiligten verbreiterten Terme hindeuten[3]).

Die relative Lage der drei Linien ist einer theoretischen Deutung nicht ohne weiteres zugänglich. Die Lage der Energieterme im Kristallgitter wird hauptsächlich durch das Potential der Atome im Feld der Nachbaratome gegeben sein.

Zusammenfassung. Der Einfluß der Gitterbindung auf Form und Lage der K-Linie des Kohlenstoffs (44,6 Å) wird mit Hilfe eines Strichgitterspektrographen untersucht an Hand von Aufnahmen der Linie mit Graphit-, Diamant- und Carborund-Antikathode.

---

[1]) R. Glocker u. M. Renninger, Die Naturwissensch. **20**, 122, 1932.
[2]) W. V. Houston, Phys. Rev. **38**, 1997, 1931.
[3]) Siehe ebenfalls W. V. Houston, l. c.

Die charakteristischen Merkmale der gefundenen Linienformen sind:

Gemeinsam allen drei Linien: Langsamer Anstieg auf langwelliger, steiler auf kurzwelliger Seite.

Graphit: Unsymmetrische Form, Höcker auf kurzwelliger Seite, der auf kurzwelligen Begleiter schließen läßt.

Diamant: Normale Linie von nahezu derselben Breite wie bei Graphit, jedoch symmetrischerer Form.

Carborund: Bedeutend viel schärfere Linie mit ungewöhnlich steilem Abbruch auf der kurzwelligen Seite.

Bezüglich der Linien*breite* wird eine noch ungeklärte Abhängigkeit von der Linienschwärzung gefunden, deren mögliche Ursachen diskutiert werden. Ebenso bleibt die Ursache einer Diskrepanz der Linienbreiten gegenüber angegebenem Wert von Söderman noch offen.

Die Ergebnisse werden kurz im Hinblick auf neuere Theorien der elektrischen Leitfähigkeit diskutiert.

Zum Schluß bin ich zu großem Dank verpflichtet Herrn Prof. Dr. R. Glocker für seine allzeit hilfsbereite Förderung der Arbeit. Danken möchte ich auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für Überlassung wichtiger Apparate und für sonstige Unterstützung.

Stuttgart, Röntgenlaboratorium an der Technischen Hochschule.

Das Bandenspektrum des Chromoxyds.

Von **Chandrasekhar Ghosh** in Calcutta.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juli 1932.)

Die Banden des Chromoxyds werden im Wellenlängengebiete 7100 bis 4800 Å auf Spektrogrammen hoher Dispersion vermessen und es wird eine vollständigere und genaue Schwingungsanalyse durchgeführt. Als neue Gleichung für die Bandenköpfe ergibt sich

$$\nu = 16\,594{,}7 + \{750{,}7\,(v' + {}^1/_2) - 8{,}9\,(v' + {}^1/_2)^2\} - \{898{,}8\,(v'' + {}^1/_2) - 6{,}5\,(v'' + {}^1/_2)^2\}.$$

Das Bandensystem wird einem Übergang zwischen zwei Triplettzuständen zugeschrieben. — Die für den tieferen Zustand berechnete wahre Dissoziationswärme beträgt etwa 3,78 Volt.

Einleitung. Im Handbuch der Spektroskopie von Kayser und Konen findet sich in Bd. 7, S. 306, 1924 ein Bericht über die zum metallischen Chrom oder seinen Salzen unter verschiedenen Anregungsbedingungen gehörenden Bandenspektren. Schon die frühesten Spektroskopiker haben verschiedene Bandenköpfe ausgemessen. Es gibt einige wenige genaue Messungen von Stüting[1]), der fünf nach Rot abschattierte Bandengruppen fand, in denen jede Bande vier Köpfe hatte. Exner und Haschek[2]) vermaßen die Lage der wichtigsten Köpfe von vier Bandengruppen. Eine vorzügliche Wiedergabe dieser Banden in der Flamme und in den Bogenspektren verschiedener Chromsalze stammt von Eder und Valenta[3]), die diese Banden dem Chromoxyd zuschrieben. Ferner haben noch Kiess und Meggers[4]) die Messungen verschiedener Bandenköpfe veröffentlicht.

Der erste Versuch, diese Banden mit Hilfe der Quantentheorie der Bandenspektren zu deuten, stammt von Mecke und Guillery[5]), die nur den fünf Banden bei 6772, 6394, 6051, 5794 und 5564 Å Schwingungsquantenzahlen zuschrieben. Angesichts der bei der Analyse verwendeten mageren Versuchsergebnisse schien es interessant, das Bandenspektrum des Chromoxyds ausführlicher zu untersuchen.

Inzwischen hat Ferguson[6]) seine Messungen an den Chromoxydbanden, die aus dem gleichen Grunde unternommen waren, im Gebiete

[1]) L. Stüting, ZS. f. wiss. Photogr. **7**, 73, 1909.
[2]) F. Exner u. E. Haschek, Leipzig und Wien, Deuticke, 1911 und 1912.
[3]) J. M. Eder u. E. Valenta, Atlas typischer Spektra, Wien 1911.
[4]) C. C. Kiess u. W. F. Meggers, Bur. Stand. Sc. Pap. Nr. 372, 1920.
[5]) R. Mecke u. M. Guillery, Phys. ZS. **28**, 514, 1927.
[6]) W. C. F. Ferguson, Bur. Stand. Journ. Res. **8**, 381, 1932.

von 8400 bis 5350 Å auf Platten geringer Dispersion (etwa 60 Å/mm bei der Wellenlänge 6600) veröffentlicht. Da in der vorliegenden Untersuchung zur Messung der Bandenköpfe größtenteils Spektrogramme hoher Dispersion verwendet wurden und den einzelnen Folgen viele neue Glieder hinzugefügt werden konnten, wobei das Bandensystem in Richtung kürzerer Wellenlängen bis 4840 Å verfolgt werden konnte, schien sich die Veröffentlichung unserer Ergebnisse trotzdem zu lohnen.

Versuchsanordnung. Die hier beschriebenen Spektren erhielten wir, indem wir einen Bogen in Luft zwischen Kohleelektroden übergehen ließen, von denen die untere in einer Bohrung entweder das Metall oder eines seiner Salze enthielt. Der Bogen wurde bei einer Stromstärke zwischen 2 und 3 Amp. mit der 220 Volt-Gleichstromleitung gebrannt. Als Salz wurde meist wasserfreies Chromchlorid (Cr_2Cl_6) benutzt.

Für Vorversuche wurden Spektrogramme mit dem Hilgerschen Prismenspektrograph E 1 in der Littrowschen Aufstellung aufgenommen. Dieser hat mit dem optischen System aus Glas eine Dispersion von etwa 30 Å/mm bei der Wellenlänge 7100 und 8 Å/mm bei 4700; mit dem Quarzsystem 20 Å/mm bei 4700 und 2 Å/mm bei 2300. Banden meßbarer Intensität, die nach der langwelligen Seite abschattiert sind, finden sich beim Chromoxyd jenseits 4840 (Fig. 1) und erstrecken sich so weit, wie man mit Ilford Rapid Process panchromatischen Platten noch photographieren kann. In der Tat hat Ferguson noch Bandenköpfe jenseits von 7100 Å unter Verwendung von speziell gefärbten Eastman 33-Platten erhalten. Es zeigte sich auch, daß die Banden sich stärker in einer Sauerstoffatmosphäre entwickeln und daß sie im Vakuumbogen vollständig verschwinden. Damit ist sichergestellt, daß die Banden von irgendeinem Oxyd des Metalls stammen. Darüber hinaus ergibt die Schwingungsanalyse, daß sie dem zweiatomigen Molekül CrO angehören.

Zur Ausmessung der Bandenköpfe wurden Aufnahmen in erster und zweiter Ordnung mit einem 6 Fuß-Konkavgitter in Paschenscher Anordnung verwendet; in erster Ordnung hatte es eine Dispersion von etwa 9 Å/mm. Zur Untersuchung der Multiplizität der Bandenköpfe wurden von den starken Banden Aufnahmen in erster Ordnung mit einem 15 Fuß-Konkavgitter in derselben Aufstellung gemacht. Das Auflösungsvermögen beträgt beinahe 3,58 Å/mm. Die Banden des Chromoxyds zeigen mehrfache Köpfe. Alle Ausmessungen wurden mit einem Gaertnerschen Komparator ausgeführt. Als Eichlinien dienten Eisen- und Neonlinien. Die Bandenköpfe, die bei der hohen Vergrößerung des Komparators wegen ihrer geringen

Tabelle 1.

Neue Messungen an Banden des Chromoxyds.

v'	v''	λ (I. Å.)	I	ν_{vac} (cm^{-1})	Beob.—Ber. (cm^{-1})
6	0	4842,0	1	20 646,9	— 3,2
7	1	4904,0	1	20 385,8	— 4,6
8	2	4967,5	1	20 125,2	— 0,7
5	0	4997,4	2	20 004,8	— 1,6
6	1	5059,4	2	19 759,7	— 4,6
7	2	5122,6	2	19 515,9	— 1,7
4	0	5168,2	3	19 343,7	— 0,8
5	1	5229,3	3	19 117,7	— 2,9
6	2	5292,5	2	18 889,5	— 2,0
3	0	5356,4	3	18 664,1	— 0,9
4	1	5416,5	4	18 457,0	— 1,7
5	2	5479,2	3	18 245,8	— 2,0
6	3	5543,7	2	18 033,5	+ 1,8
2	0	5564,1	5	17 967,4	— 0,3
3	1	5623,3	5	17 778,2	— 1,0
4	2	5685,1	2	17 585,0	— 0,9
5	3	5748,7	1	17 390,4	+ 2,5
1	0	5794,4	8	17 253,3	+ 0,7
2	1	5852,5	2	17 082,0	+ 0,1
3	2	5913,1	2	16 906,9	+ 0,5
4	3	5975,9	3	16 729,3	+ 3,2
5	4	6042,8	1	16 544,0	+ 2,8
0	0	6051,6	10	16 520,0	0,0
1	1	6108,0	1	16 367,4	+ 0,6
2	2	6167,3	3	16 210,1	+ 1,0
3	3	6229,1	3	16 049,3	+ 2,7
4	4	6294,1	1	15 883,5	+ 4,2
5	5	6363,7	1	15 709,8	+ 2,4
0	1	6394,3	9	15 634,6	+ 0,7
1	2	6451,5	7	15 496,0	+ 2,0
2	3	6511,8	1	15 352,5	+ 3,2
3	4	6575,1	1	15 204,7	+ 4,9
4	5	6643,6	1	15 047,9	+ 2,4
5	6	6715,1	1	14 887,7	+ 1,1
0	2	6771,8	6	1 . 763,1	+ 2,0
1	3	6829,7	6	14 637,9	+ 3,7
2	4	6891,5	5	14 506,6	+ 4,1
3	5	6957,2	3	14 369,6	+ 3,6
4	6	7027,5	2	14 225,8	+ 1,1
0	3	7187,1		13 910,0	
1	4	7249,1		13 791,0	
2	5	7313,8		13 669,0	
3	6	7375,3		13 555,0	Messungen
4	7	7439,5		13 438,0	von
1	5	7713,9		12 960,0	W. F. C. Fer-
2	6	7778,1		12 853,0	guson
3	7	7842,8		12 749,0	
4	8	7908,0		12 642,0	
3	8	8360,3		11 958,0	

Intensität und der hohen Dispersion auf den Gitterplatten nicht mit Sicherheit festgelegt werden konnten, wurden auf Prismenspektrogrammen vermessen. Die in Tabelle 1 gegebenen Messungen stellen die Wellenlängen der scharfen Kanten der Banden dar und bedeuten daher in jedem Falle den ersten Kopf. Diese Meßmethode kann wegen der Verbreiterung des photographischen Bildes bei langen Belichtungszeiten, selbst bei Benutzung eines sehr engen Spaltes und feinkörniger photographischer Platten kleine Fehler mit sich bringen. Aber der wahrscheinliche Fehler für den Mittelwert der so gemessenen Bandenköpfe auf verschiedenen Platten ist im allgemeinen kleiner als 0,10 Å, so daß man also für so erhaltene Werte berechtigt ist, noch die erste Dezimale beizubehalten.

Schwingungsquantenanalyse. Nimmt man an, daß in einem Bandensystem die Bandenköpfe der Nullinie sehr nahe liegen, so lassen sich deren Wellenzahlen durch die Gleichung

$$\begin{aligned} \nu = \nu_e + \nu_v = \nu_e &+ \{\omega_e' (v' + \tfrac{1}{2}) - \omega_e' x_e' (v' + \tfrac{1}{2})^2\} \\ &- \{\omega_e'' (v'' + \tfrac{1}{2}) - \omega_e'' x_e'' (v'' + \tfrac{1}{2})^2\} \end{aligned} \qquad (1)$$

beschreiben, wo ν_e die Nullinie bedeutet, ω_e die Schwingungsfrequenz für unendlich kleine Amplitude, x_e die übliche kleine Konstante und v die ganzzahlige Schwingungsquantenzahl. Striche (′) und Doppelstriche (″) beziehen sich auf die betreffenden Größen im oberen bzw. unteren Elektronenzustand.

In der vorliegenden Untersuchung wurden zwischen 4800 und 7050 Å 39 Banden vermessen, die mehrfache Köpfe aufweisen. Tabelle 1 enthält die neuen Daten für die Bandenköpfe mit den ihnen zugeordneten Schwingungsquantenzahlen. λ ist die Wellenlänge in Luft in internationalen Ångström, I die mit dem Auge geschätzte relative photographische Intensität der Banden als Ganzes und ν die Vakuumwellenzahl. Beob.—Ber. ist der Unterschied zwischen der beobachteten Wellenzahl und dem Wert, der aus der empirischen Gleichung (2) berechnet ist; diese stellt die in der vorliegenden Untersuchung für das Molekül gemessenen Wellenzahlen der Bandenköpfe dar. Ferguson hat in diesem Gebiet nur 13 Köpfe für CrO gemessen, seine Messungen erstreckten sich aber noch über 7100 hinaus. Diese über 7100 Å hinausgehenden Messungen wurden in die Tabelle eingefügt, aber nicht zur Berechnung der empirischen Gleichung verwendet.

Die Gleichung, die die äußersten Köpfe der Chromoxydbanden umfaßt, lautet:

$$\begin{aligned} \nu = 16594{,}7 &+ \{750{,}7 (v' + \tfrac{1}{2}) - 8{,}9 (v' + \tfrac{1}{2})^2\} \\ &- \{898{,}8 (v'' + \tfrac{1}{2}) - 6{,}5 (v'' + \tfrac{1}{2})^2\}. \end{aligned} \qquad (2)$$

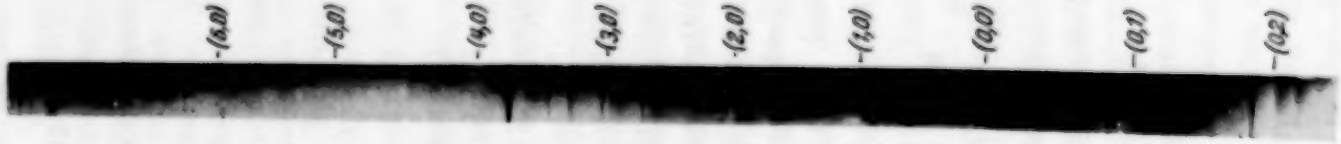


Fig. 1. Hilgerscher Quarzspektrograph E 1.

Fig. 2. Hilgerscher Glasspektrograph E 52.

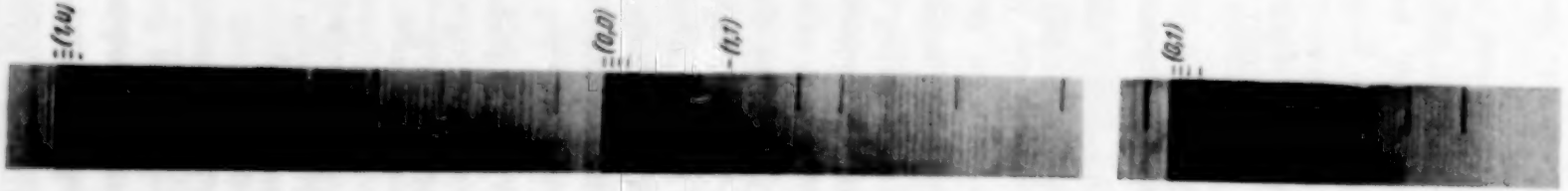


Fig. 3. 6 Fuß-Gitter, 1. Ordnung.

Fig. 4. 15 Fuß-Gitter, 1. Ordnung.

Die Intensitätsverteilung der Banden folgt einer typischen Condonschen[1]) Parabel, wie aus den Werten für ω'_e und ω''_e zu erwarten war.

Eine der interessantesten Größen, die man aus einer Reihe von Schwingungsenergiedaten ableiten kann, ist die Dissoziationswärme des Moleküls. Hier muß man unterscheiden zwischen der Dissoziationsenergie (D''_e) für den imaginären Fall eines Moleküls mit dem stationären Kernabstand r''_e und der Dissoziationsenergie (D''_0) für den wirklich tiefsten Energiezustand des Moleküls ($v'' = 0$). Sie sind gegeben durch

$$D''_e = \frac{\omega''^2_e}{4\,\omega''_e\,x''_e \cdot 8106} \text{ Volt} \qquad (3\,a)$$

und

$$D''_0 = \frac{\omega''^2_0}{4\,\omega''_e\,x''_e \cdot 8106} \text{ Volt} \qquad (3\,b)$$

Für Chromoxyd ergibt sich $D''_e = 3{,}83$ Volt und $D''_0 = 3{,}78$ Volt.

Diskussion. Das CrO-Molekül hat eine gerade Anzahl Elektronen und sein Bandensystem kann daher von Singulett- und Triplettübergängen herrühren. Mecke[2]) hat die Banden als Singulettbanden aufgefaßt.

Die mit dem Glasspektrographen und in erster Ordnung mit dem 6 Fuß-Gitter aufgenommenen Spektrogramme (Fig. 2 u. 3) zeigen vier deutliche Köpfe, aber die Aufnahme in erster Ordnung mit dem 15 Fuß-Gitter (Fig. 4) liefert sechs, wodurch die Möglichkeit eines Überganges zwischen Singulettzuständen ausgeschlossen wird. Ohne viele weitere Überlegungen, die aus Mangel einer Rotationsstrukturanalyse nicht möglich sind, kann man sagen, daß das System einem Übergang zwischen Triplettzuständen angehört.

Mein bester Dank gebührt Herrn Prof. Dr. P. N. Ghosh für seine hilfreiche Anleitung im Laufe dieser Untersuchung.

Calcutta, Applied Physics Laboratory, University College of Science and Technology.

---

[1]) E. Condon, Phys. Rev. **28**, 1182, 1926.

[2]) R. Mecke, Bandenspektra und ihre Bedeutung für die Chemie 1929, S. 23.

Reflexion von schnellen Elektronen an Einkristallen.

Von **Heinz Raether** in München.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 9. August 1932.)

Im Gegensatz zu Röntgenstrahlen treten bei Reflexion von monochromatischen Elektronenstrahlen an Einkristallflächen eine größere Anzahl von Reflexionspunkten in Form eines Kreuzgitters auf, woraus zu schließen ist, daß das Auflösungsvermögen der Punktreihe parallel zum Strahl den Wert von etwa 10 für Elektronenwellen nicht übersteigen kann. Hier liegt ein Versagen der wellenkinematischen Theorie vor, welches in der starken Wechselwirkung der Elektronenstrahlen mit dem Kristallgitter begründet ist. — Es ergibt sich eine genaue Methode zur Messung der inneren Potentiale; letztere haben in den bisherigen Fällen immer positive Werte gezeigt. Weiter werden Intensitäten verglichen und Abweichungen beobachtet, die sich mit Hilfe der dynamischen Theorie deuten lassen.

Bekanntlich kann bei Beugung von monochromatischen Röntgenstrahlen an einem Kristallgitter im allgemeinen nur *ein* Interferenzmaximum entstehen: ein Lauepunkt bei Durchstrahlung eines Kristalls, ein Braggscher Punkt bei Reflexion an einer Kristallfläche. Macht man den gleichen Versuch mit Elektronen, so zeigt sich bei Durchstrahlung eines dünnen Einkristalls wie Glimmer, Cellulose u. a. statt eines Lauepunktes ein ganzes Kreuzgitter von Interferenzen. W. L. Bragg und F. Kirchner[1]) haben dies auf das geringe Auflösungsvermögen der in Strahlrichtung liegenden Punktreihe zurückgeführt, die wegen der geringen Kristalldicke 10^{-7} bis 10^{-5} cm eine verhältnismäßig kleine Zahl von Streuzentren enthält.

§ 1. Kreuzgitterinterferenzen bei Reflexion. Folgende Versuche haben nun ergeben, daß auch im Falle der Reflexion Ähnliches auftritt. Läßt man nämlich einen monochromatischen Elektronenstrahl ($\lambda = 0{,}06$ Å) an der Oberfläche eines dicken Einkristalls streifend reflektieren, so erhält man außer Kikuchilinien und -bändern mehrere Interferenzpunkte gleichzeitig. Dreht man den Kristall um die Normale seiner Oberfläche, d. h. ändert man das „Azimut", so wechselt die Anzahl der Punkte stark; besonders charakteristische Bilder werden bei Einstrahlung in ein rationales Azimut, d. h. längs einer Gittergeraden großer Identitätsperiode erhalten: hier tritt um den Primärfleck eine große Zahl (20 bis 60) von Punkten in einem Kreuzgitter angeordnet auf, während bei größeren Winkeln die Interferenzmaxima auf Kreisringen angeordnet sind, wie Fig. 1 in charakteristischer Weise zeigt. In solchen rationalen Azimuten sind alle hier

[1]) W. L. Bragg u. F. Kirchner, Nature **127**, 738, 1931.

reproduzierten Bilder gewonnen worden, die Reflexionsaufnahmen an natürlich gewachsenen bzw. an Spaltflächen von ZnS-, FeS_2- und NaCl-Kristallen darstellen. Da die verwendeten Kristalle eine Größe von etwa $0{,}5 \times 0{,}5\ cm^2$ hatten, war es immer möglich, gute Flächen ohne Sprünge und Risse zu benutzen. Um von den natürlichen Flächen gute Aufnahmen zu erhalten, wurden diese vorsichtig gereinigt, die Spaltflächen dagegen wurden ohne vorherige Bearbeitung verwendet. Durch vorsichtiges Arbeiten ließ sich auch die Aufladung vermeiden. Daß diese Interferenzen tatsächlich durch Reflexion an einer Kristallfläche gewonnen wurden und nicht bei Durchgang der Elektronen durch dünne Kriställchen der Oberfläche entstanden sind, wie es G. P. Thomson[1]) an Metalleinkristallen fand, folgt aus der charakteristischen Verschiebung der Interferenzpunkte nach kleineren Winkeln, die durch ein positives Gitterpotential bei streifendem Einfall der Elektronen verursacht wird.

Fig. 1. Reflexionsaufnahme an der Würfelfläche von Pyrit. Einstrahlrichtung in der (120)-Richtung.

§ 2. Deutung des Kreuzgitters. Eine Raumgitterinterferenz entsteht bekanntlich dann, wenn die Interferenzbedingungen der drei aufeinander senkrechten Punktreihen des Gitters zugleich erfüllt sind; hierbei erzeugen z. R. die beiden Punktreihen senkrecht zum Strahl ein Kreuzgitterbild, aus welchem die Interferenzbedingung der Punktreihe parallel zum Strahl die auftretenden Interferenzen aussondert. Da nun hier die Punktreihe parallel zum Strahl im Gegensatz zur Durchstrahlung genügend lang ist, sollte nach wellenkinematischen Grundsätzen auch deren Auflösungsvermögen hinreichend groß sein. Bei der bekannten Veranschaulichung der Reflexionsbedingung im reziproken Gitter mittels der Ausbreitungskugel würde dies gleichbedeutend sein mit einer sehr dünnen Ausbreitungs-

[1]) G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 1, 1931.

kugel, so daß wie bei Röntgenstrahlen praktisch nur ein Interferenzstrahl entstehen könnte. Im Gegensatz dazu zeigen die Reflexionsversuche, daß dies für Elektronenwellen nicht mehr gilt; vielmehr sinkt hier die Dicke der Ausbreitungskugel nicht unter eine gewisse „Grenzdicke" von etwa $10^6\,\mathrm{cm}^{-1}$ [d. h. rund $^1/_{10}$ des gewöhnlichen Abstandes (2 bis $3 \cdot 10^7\,\mathrm{cm}^{-1}$) zweier Punkte des reziproken Gitters], mit anderen Worten, das Auflösungsvermögen der Punktreihe parallel zum Strahl ist begrenzt (etwa 10) und kann durch Erhöhung der Zahl der Streuzentren nicht mehr gesteigert werden. Aus Fig. 2 wird verständlich, wie als Folge der Dicke der Ausbreitungskugel mehrere Interferenzen auftreten, da für alle in die Kugelschale fallenden Punkte die Interferenzbedingung erfüllt ist. Um die Entstehung eines Interferenzbildes näher zu erläutern, sei als Beispiel die Reflexion an der Würfelfläche eines flächenzentrierten Kristallgitters behandelt, wobei im (100)-Azimut[1]) eingestrahlt wird. Das zugehörige reziproke Gitter ist raumzentriert. Jede der Ebenen, die in Fig. 2 als eine Punktreihe auf die Papierebene projiziert sind, hat eine quadratische Punktanordnung mit Seitenlängen, die dem beugenden Abstand der Netzebenenschar (200) entsprechen [im folgenden kurz als (200) bezeichnet]. Die Punkte der benachbarten Ebene zentrieren die Quadrate der voraufgehenden (s. Fig.). Da nun die in der Kugelschale enthaltene Punktanordnung auf die photographische Platte abgebildet wird, entsteht um den Primärfleck ein quadratisches Kreuzgitter, das scheibenförmig begrenzt ist, da die Ausbreitungskugel wegen ihrer Krümmung aus der Ebene, die den Koordinatenanfang enthält, heraustritt. (Die Scheibe ist im Falle der Reflexion nur halb sichtbar, da der untere Teil vom Kristall absorbiert wird.) Bei größeren Winkeln schneidet die Kugel die benachbarte Ebene, wodurch in größerer Entfernung vom Primärfleck auf einem Kreisring eine dieser Ebene entsprechende Punktanordnung entsteht. Fig. 3 stellt das zu erwartende Interferenzbild dar. Das Auftreten der Kreisringe ist um so unwahrscheinlicher, je weiter die Ebenen des

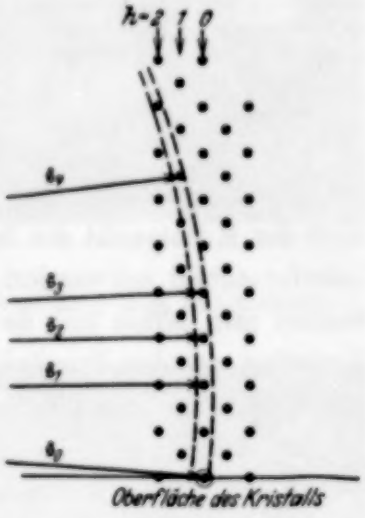


Fig. 2.
Ausbreitungskugel und reziprokes Gitter zur Veranschaulichung des bei Elektronenwellen in Reflexion auftretenden Kreuzgitterbildes.
$\mathfrak{s}_0$ einfallender Strahl,
$\mathfrak{s}_i$ Interferenzstrahlen.

[1]) D. h. man blickt längs des Vektors mit den Komponenten (100) in das reziproke Gitter bzw. längs der Normalen der Ebene (100) in das richtige Gitter.

reziproken Gitters voneinander entfernt sind, d. h. je kleiner die Identitätsperiode des richtigen Gitters in Strahlrichtung ist, da bei größeren Winkeln die effektive Breite der Schale geringer wird und andererseits die Intensität der Interferenzen abfällt. Die Radien dieser Ringe werden aus dem Abstand der benachbarten Ebenen mit Hilfe der Formel $(\mathfrak{a}, \mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0) = h\lambda$ erhalten, die sich wegen der Kleinheit von λ auf $\alpha^2 - \alpha_0^2 = \frac{2h\lambda}{|\mathfrak{a}|}$ reduziert; hierbei bedeuten $1/|\mathfrak{a}|$ den Ebenenabstand im reziproken Gitter, α_0 und α den Ein- und Ausfallswinkel, gemessen von der Mitte des nullten Hauptmaximums. (Letztere Bezeichnung sowie die der Ringe als Maxima 1., 2., ... Ordnung ist dadurch gerechtfertigt, daß die Ausbreitungskugel die Interferenzbedingung der Punktreihe in der Strahlrichtung ersetzt.)

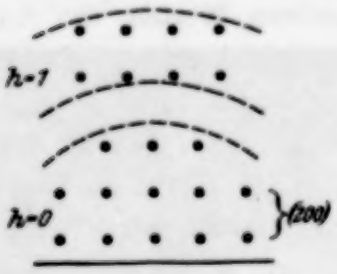


Fig. 3.

Das Interferenzbild, das auf Grund von Fig. 2 bei Reflexion an der Würfelfläche eines flächenzentrierten Gitters zu erwarten ist.

Wird der Kristall aus dem rationalen Azimut herausgedreht, so wird, wie die Beobachtung auf dem Leuchtschirm zeigt, mit der Punktreihe auch der Mittelpunkt des Interferenzbildes verschoben, so daß das gesamte Interferenzbild mitwandert. Das nullte Hauptmaximum geht zuerst als Ganzes mit, öffnet sich dann in der Mitte und wird wie die übrigen ein Kreisring, der den Primärfleck als Interferenz (000) enthält (vgl. Fig. 12). Alle diese Kreisringe öffnen sich bei weiterer Drehung mehr und mehr, um bei Annäherung an ein neues rationales Azimut sich von der anderen Seite her wieder zusammenzuziehen. Diese Erscheinung läßt sich durch Drehung der Ausbreitungskugel im reziproken Gitter ohne weiteres verstehen.

§ 3. Besprechung der Aufnahmen. An Hand des reziproken Gitters sollen nun die Interferenzaufnahmen Fig. 1, 4, 5, 6, 8, 9 und einige Aufnahmen einer früheren Arbeit[1]) erläutert werden, in der besonders auf die für den allgemeinen Charakter des Interferenzbildes ausschlaggebende Wirkung der obersten Netzebene hingewiesen wurde.

ZnS (Fig. 4 und 5). Es wurden die Oktaederflächen eines natürlich gewachsenen Kristalls benutzt[2]). Da die Atome in der (111)-Ebene gleichseitige Dreiecke bilden, so hat man zwei Hauptazimute, eines längs der Seite dieser Dreiecke Fig. 4, das andere längs der Höhe Fig. 5; sie stellen das direkte Abbild derjenigen Ebenen des reziproken Gitters dar, die sich

[1]) F. Kirchner u. H. Raether, Phys. ZS. **13**, 510, 1932.

[2]) Herrn Prof. Gossner danke ich für die Überlassung der Kristalle.

dem Beschauer in diesen Azimuten darbieten. In Fig. 4 ist ein Ring erster Ordnung sichtbar, der eine charakteristische Verlagerung der Interferenzpunkte zeigt, die auf gleiche Weise wie in Fig. 3 entsteht. Aus der Breite der Maxima läßt sich die Dicke der Ausbreitungskugel abschätzen und führt zu einem Werte von etwa $2 \cdot 10^6\,\mathrm{cm}^{-1}$, d. i. rund $^1/_{10}$ des gewöhnlichen Abstandes zweier Punkte des reziproken Gitters.

Die Ausmessung des Interferenzbildes ergab gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten bis auf eine charakteristische Verschiebung aller Interferenzen gegen den Primärfleck, wie sie ein positives Gitterpotential erzeugt. Die Abstände parallel zur reflektierenden Fläche werden durch ein Potential nicht geändert (wegen der Stetigkeit der Tangentialkomponenten der Geschwindigkeit). Sie können daher als Maßstab zur Ausmessung der Abstände senkrecht zur reflektierenden Fläche und somit zur Bestimmung des Gitterpotentials benutzt werden. In Fig. 4 entspricht der horizontale Abstand zweier Punkte

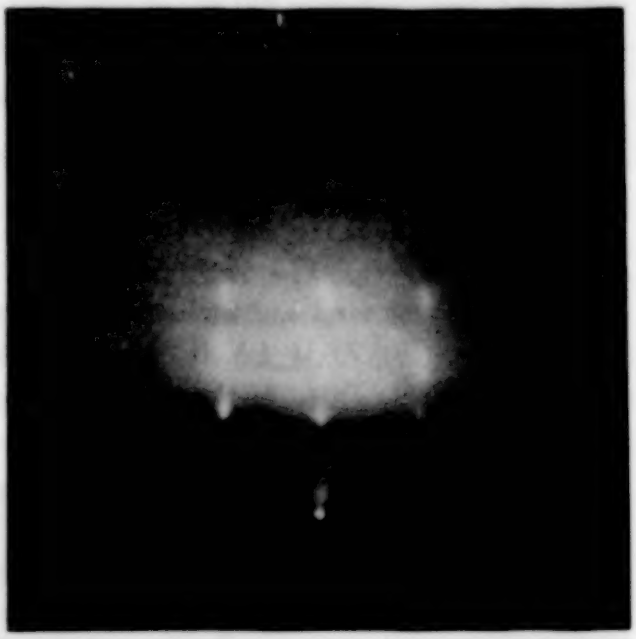


Fig. 4.
Aufnahme an der (111)-Fläche eines Zn S-Kristalls.

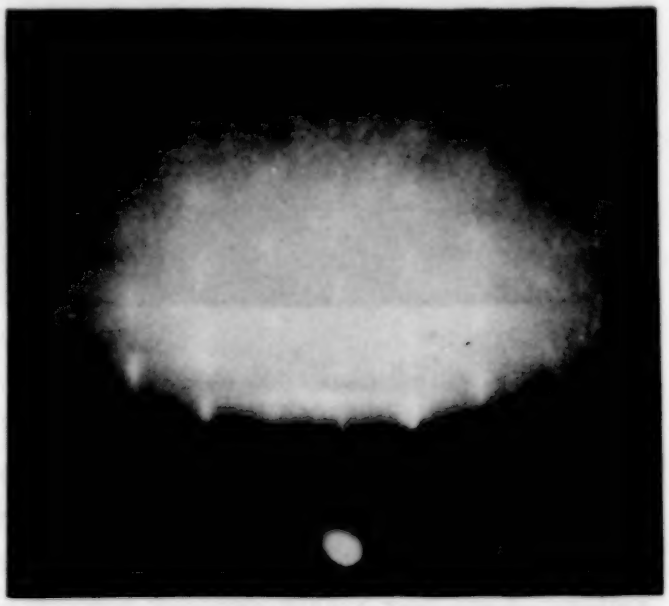


Fig. 5.
Aufnahme an der (111)-Fläche eines Zn S-Kristalls; gegen Fig. 4 um 60° im Azimut gedreht.

(a_{220}) 1,9 Å. Hieraus berechnet sich a_{111}, d. i. der einer Reflexion (111) entsprechende, durch kein Gitterpotential beeinflußte Abstand auf der Platte, womit man durch Vergleich mit den beobachteten Abständen das Potential bestimmen kann (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1.

h_1	h_2	h_3	beob.	ber.
3	3	3	11,2 mm	12,7 mm
4	4	4	15,8 „	16,9 „

Diese Werte sind auf mehreren Platten gemessen; es ergibt sich aus beiden Werten $+ 7{,}6 \pm 1$ Volt, wenn die Meßgenauigkeit zu 0,2 mm angenommen wird. Diese Methode der Potentialbestimmung ist unabhängig von irgendeiner Spannungsmessung und hat die Genauigkeit einer Längenmessung; sie wurde auch in den folgenden Fällen angewandt.

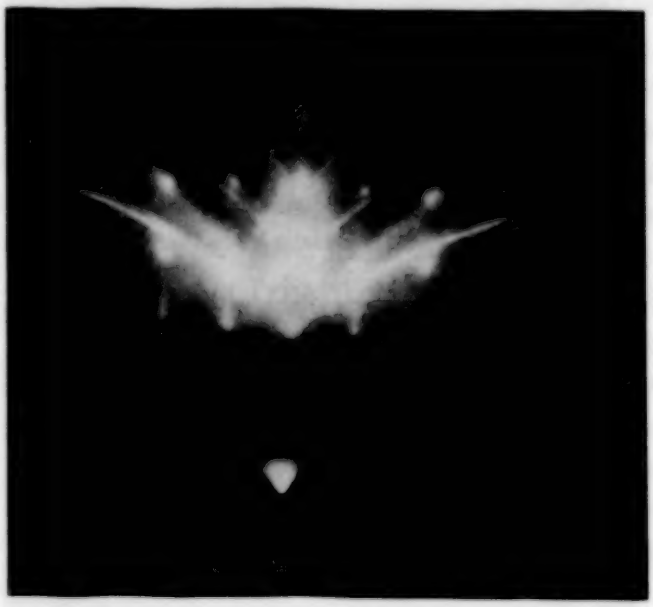


Fig. 6.
Aufnahme an der Spaltfläche (100) eines NaCl-Kristalls. (100)-Azimut.

Erwähnen möchte ich noch, daß versucht wurde, ob die Polarität der (111)-Richtung sich vielleicht irgendwie bemerkbar macht, indem die Reflexionsaufnahmen an Fläche und Gegenfläche des Oktaeders verglichen wurden; es zeigte sich jedoch kein Unterschied.

NaCl. Hierzu wurden Spaltflächen (100) benutzt, sie lieferten Fig. 6 im (100)-Azimut und Fig. 14 der oben zitierten Arbeit im (110)-Azimut. Die Deutung mit Hilfe des raumzentrierten Gitters bietet keine Schwierigkeiten. Auch hier macht sich der Einfluß eines positiven Potentials bemerkbar, welches nach der gleichen Methode wie oben zu 10 ± 1 Volt in Übereinstimmung mit G. P. Thomson bestimmt wurde.

FeS_2. Bei den natürlich gewachsenen Kristallen sind sowohl die Würfel- wie die Pentagondodekaederflächen zu Aufnahmen geeignet.

I. Es seien zuerst die Fig. 4 und 11 der zitierten Arbeit besprochen, die beide an der (100)-Fläche gewonnen wurden. Hier hat sich ein eigenartiger Unterschied der Interferenzbilder in um 90° verschiedenen Azimuten ergeben, der sich auch durch den Strukturfaktor, wie er von W. L. Bragg[1]) bestimmt wurde, erklären läßt. Dieser lautet:

$$|S| = [4\,\mathrm{Fe}] + 2S\{(-1)^{h_2}\cos 36^0(h_1 - h_2 - h_3) + (-1)^{h_1}\cos 36^0(h_2 - h_3 - h_1) + (-1)^{h_3}\cos 36^0(h_3 - h_1 - h_2) + (-1)^{h_1+h_2+h_3}\cos 36^0(h_1 + h_2 + h_3)\},$$

wo [4 Fe] bedeutet, daß der Eisenanteil nur bei ungemischten Indizes hinzuzufügen ist. Bedeuten $\mathfrak{a}_1$ und $\mathfrak{a}_2$ die Grundvektoren in der Würfelfläche und zeigt $\mathfrak{a}_3$ in die Tiefe, so erkennt man, daß der Strukturfaktor verschiedene Auslöschungen der Interferenzen gibt, je nachdem, ob $h_1 = 0$ oder $h_2 = 0$ (nulltes Hauptmaximum) gesetzt wird. Man findet, daß die Ebenen des reziproken Gitters Punktanordnungen haben, wie Fig. 7 zeigt,

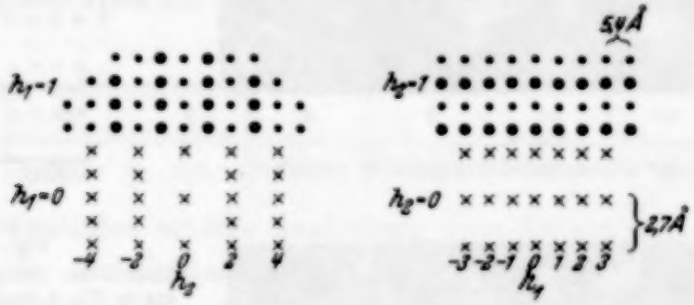


Fig. 7a. Fig. 7b.

Die Ebenen des zum Raumgitter von Pyrit reziproken Gitters im (100)-Azimut. a und b unterscheiden sich im Azimut um 90°.

und daher in um 90° verschiedenen Azimuten ungleiche Interferenzbilder geben. Fig. 7 ist jedoch nur schematisch, da in Wirklichkeit jedem Punkte ein verschiedenes Gewicht zukommt. Auf diese Intensitätsfragen wird weiter unten zurückzukommen sein.

II. Fig. 8 und 9 stellen Reflexionen an der (120)-Fläche dar. Da in Fig. 9 im gleichen Azimut eingestrahlt wurde wie in Fig. 7b, so läßt sich dieses Interferenzbild aus Fig. 7b herleiten durch Drehung um $\sim 27^0$, da $\mathrm{tg}\,\alpha = {}^1/_2$, wie Fig. 10 näher erläutert. Wegen der endlichen Eindringungstiefe ist jeder Interferenzfleck senkrecht zur reflektierenden Ebene auseinandergezogen, daher stehen jetzt die Verlängerungen der

[1]) W. L. Bragg, Phil. Mag. **40**, 169, 1920.

Punkte nicht mehr senkrecht zur (100)-Fläche, sondern senkrecht zur (120)-Fläche (vgl. Fig. 9).

Auf gleiche Weise läßt sich Fig. 1 mit ihren charakteristischen Verlagerungen der Interferenzpunkte in den verschiedenen Ordnungen verstehen, und auch in allen übrigen Fällen liefert das reziproke Gitter das für die betreffende reflektierende Fläche und Einstrahlungsazimut typische Interferenzbild.

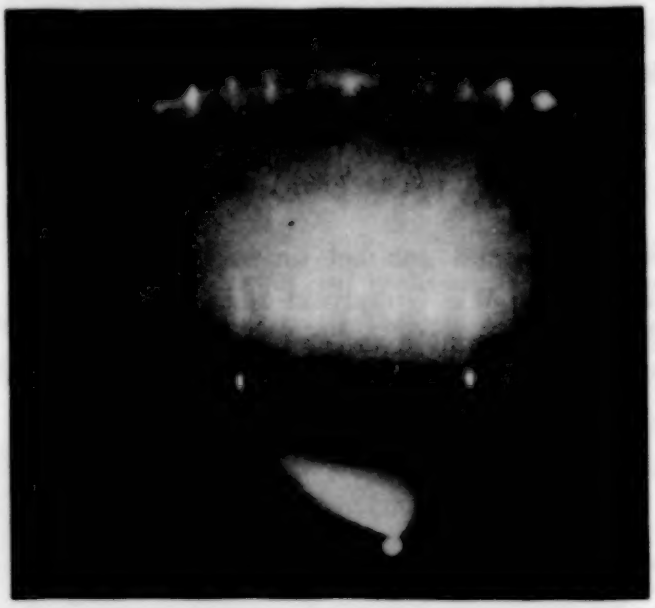


Fig. 8.
Aufnahme an der Pentagondodekaederfläche von Pyrit.

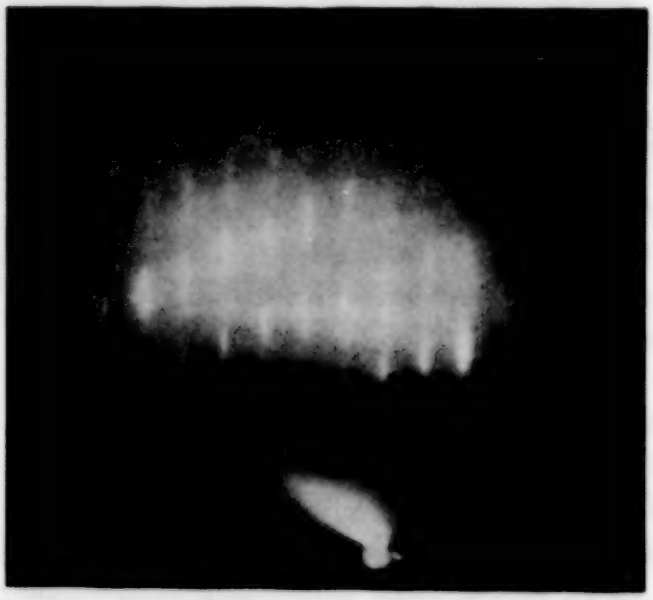


Fig. 9.
Aufnahme an der Pentagondodekaederfläche von Pyrit; gegen Fig. 8 um 90° im Azimut gedreht.

§ 4. Eindringungstiefe. Die Ausmessung der oben erwähnten Verlängerungen der Interferenzpunkte senkrecht zur reflektierenden Fläche ergibt für die Eindringungstiefe etwa 10^{-7} cm; dieser geringe Wert hat seinen Grund in der streifenden Inzidenz, die wegen der kleinen Wellenlänge nötig ist. Eine Abschätzung mit Hilfe des Absorptionskoeffizienten

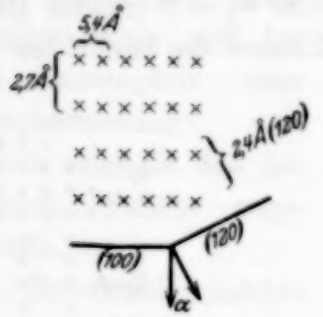


Fig. 10.
Ebene des reziproken Gitters, die in Fig. 9 abgebildet ist. Die Striche sind durch das geringe Auflösungsvermögen infolge der geringen Eindringungstiefe erzeugt.

liefert dieselbe Größenordnung. Nach Messungen von F. Kirchner[1]) beträgt der lineare Absorptionskoeffizient in Glimmer etwa $2 \cdot 10^5\,\mathrm{cm}^{-1}$, setzt man für Pyrit wegen der höheren durchschnittlichen Ordnungszahl $\mu = 6 \cdot 10^5\,\mathrm{cm}^{-1}$ und nimmt weiterhin an, daß der Primärstrahl nach Schwächung auf $^1/_{10}$ seines Anfangswertes keinen Beitrag mehr zur Interferenzintensität liefert, so ergibt sich als wirksame Weglänge im Kristall etwa $3 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{cm}$, woraus bei einem Glanzwinkel von $5 \cdot 10^{-2}$ für die Eindringungstiefe ein Wert von $10^{-7}\,\mathrm{cm}$ folgt.

§ 5. Intensitäten. A. Beobachtungen. Die bisherigen Überlegungen bezogen sich auf die geometrische Lage der Interferenzpunkte; im folgenden soll einiges über ihre Intensitäten gesagt werden. Dazu wurden Reflexionen an Pyritwürfelflächen gewählt, da für diese die Berechnungen am einfachsten auszuführen sind. So wurde für die Punkte $(00h_3)$, d. i. die Reflexionen an der den Kristall begrenzenden Netzebene, der Strukturfaktor berechnet, indem 1. der für Elektronen berechnete Atomformfaktor eingesetzt, 2. statt 36° im cos des Strukturfaktors der von Ewald und Friedrich[2]) korrigierte Wert $1{,}2 \cdot 36°$ benutzt wurde. Die Werte zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2.

h_3	2	4	6	8	10	12	14
$\lvert S\rvert^2 \cdot 10^3$	660	6,1	7,7	64	30	0,4	0,2

Diese Intensitäten müßten unabhängig vom Azimut sein, da sie Reflexionen an der den Kristall begrenzenden Ebene sind. Weiter wurden in Fig. 7a die Intensitäten für die Punkte auf der Vertikalen $h_2 = \pm 2$ auf dieselbe Weise berechnet (s. Tabelle 3).

Tabelle 3.

0 2 h_3 h_3	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\lvert S\rvert^2 \cdot 10^3$	350	275	210	65	8	33	29	21	0	10	9	3

Vergleicht man diese berechneten Werte mit den beobachteten (vgl. Fig. 11), so zeigt sich, daß die berechneten Intensitätsunterschiede der Punkte $00h_3$ (h_3 gerade) nicht vorhanden sind. Zugleich bemerkt man auch das Auftreten von Interferenzen mit ungeradem h_3, die der Strukturfaktor verbietet. Ebenso weichen die Intensitäten der Tabelle 3 von den beobachteten ab, wie besonders bei (029) auffällt. In Fig. 12 ist der Kristall merklich aus dem rationalen Azimut herausgedreht; man bemerkt, daß

[1]) F. Kirchner, Ann. d. Phys. **13**, 38, 1932.
[2]) P. Ewald u. W. Friedrich, Ann. d. Phys. **44**, 1183, 1914.

sowohl die verbotenen Interferenzen nahezu verschwunden sind als auch die Intensitäten auf $h_2 = +2$ eine ungefähre Übereinstimmung mit denen der Tabelle 3 zeigen. Als weitere Beobachtung möchte ich hinzufügen, daß sowohl in dem um 90° gedrehten Azimut keine Andeutung der verbotenen Interferenzen zu sehen ist (vgl. Fig. 11 der zitierten Arbeit), als auch bei Stellungen des Kristalls außerhalb eines rationalen Azimuts nur die Maxima mit einer geraden Anzahl von Wellenlängenunterschieden auftreten. Diese Tatsache wird für die Deutung von Wichtigkeit sein.

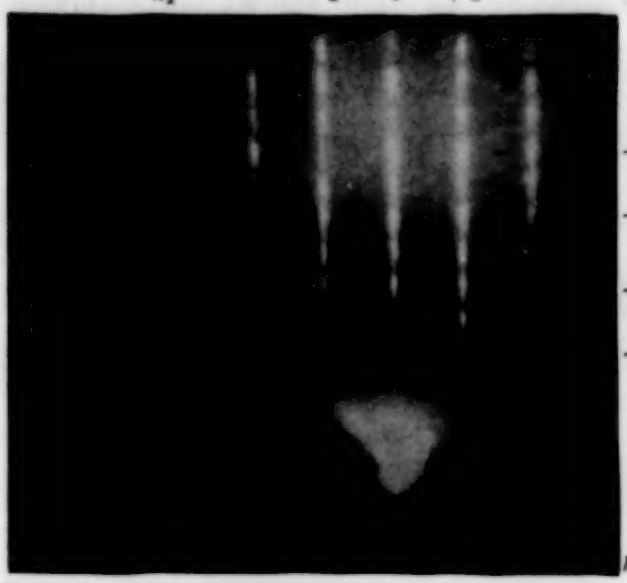


Fig. 11.
Drehaufnahme an Pyrit Würfelfläche (100)-Azimut.

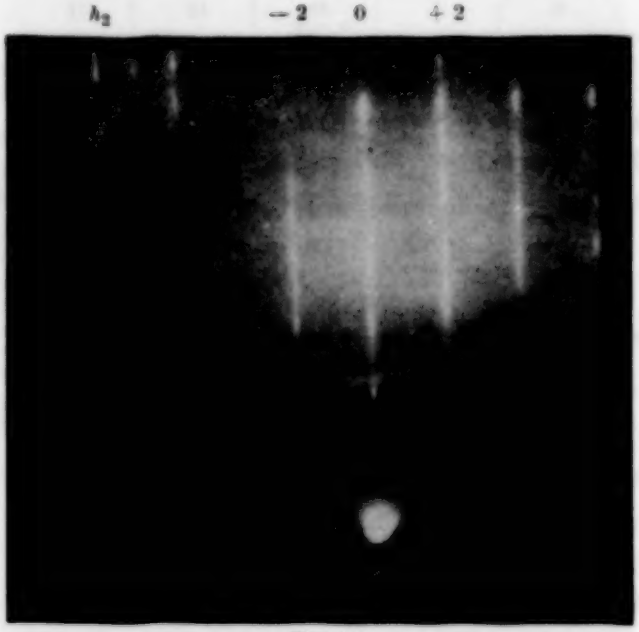


Fig. 12.
Wie Fig. 11; etwas aus dem (100)-Azimut herausgedreht.

B. Deutung der Beobachtungen. Zur Deutung der verbotenen Interferenzen wird man zuerst an die primäre Extinktion denken, da aber ihre Wirkung vom Azimut unabhängig ist, kann sie hier keine Rolle spielen. Dagegen gibt die Berücksichtigung der Mehrfachstreuung eine befriedigende Deutung der Beobachtungen. Unter Mehrfachstreuung versteht man nach Bethe[1]) die Abspaltung von Sekundärstrahlen aus stärkeren Interferenzstrahlen; diese wirken also als Primärstrahlen und können in

[1]) H. Bethe, Ann. d. Phys. **87**, 98, 1928.

geeigneten Fällen verbotene Interferenzen hervorrufen. Fig. 13 stellt die Ebene des reziproken Pyritgitters dar, die in das nullte Hauptmaximum der Fig. 11 abgebildet wird (vgl. Fig. 7a). Der Impuls $\mathfrak{k}_0$ der einfallenden Welle habe die Zusatzimpulse $\mathfrak{g}_1$ und $\mathfrak{g}_2$ erhalten, woraus die beiden Interferenzstrahlen $\mathfrak{k}_1$ und $\mathfrak{k}_2$ resultieren. Wie aus Fig. 13 ersichtlich, kommt z. B. die verbotene Interferenz (005) dadurch zustande, daß $\mathfrak{k}_2$ als Primärstrahl wirkt und den Impuls $\mathfrak{g}_1$ erhält, d. h. daß die $(0\bar{2}4)$-Reflexion nochmals an der (021)-Ebene reflektiert wird. Da bei Einstellung in ein rationales Azimut die Möglichkeit der Zustrahlung aus anderen Strahlen ziemlich groß ist, kann die verbotene Interferenz mit einiger Intensität auftreten. Je schlechter die Einstellung in das Azimut, d. h. je weniger Interferenzstrahlen auftreten, desto geringer wird diese Wahrscheinlichkeit, wie Fig. 12 anzeigt, um bei vollständigem Herausdrehen Null zu werden, da jetzt die benachbarten Sekundärstrahlen mit ungeradem h_3 fehlen. Aus dem gleichen Grunde fehlen diese in dem Azimut, dessen zugehörige Ebene des reziproken Gitters Fig. 7b zeigt; hier gelingt es nicht, durch Zusammensetzen von vorhandenen Gittervektoren dieser Ebene auf Punkte mit ungeradem h_3 zu kommen. Diese Tatsachen scheinen mir die Hinzuziehung der Mehrfachstreuung genügend zu rechtfertigen. Weiterhin ist nun einzusehen, daß in rationalen Azimuten der Strukturfaktor die Intensitäten nicht mehr wiedergeben kann, da in diesen Fällen die gegenseitige Zustrahlung einen weitgehenden Intensitätsausgleich des Interferenzbildes anstrebt.

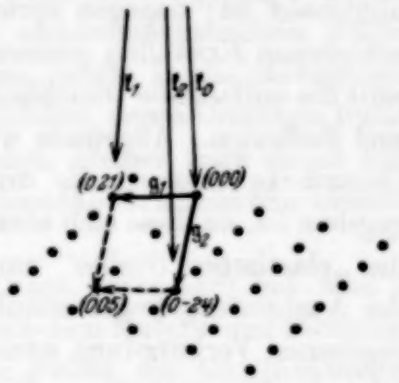


Fig. 13.
Zur Veranschaulichung der Entstehung von verbotenen Interferenzen. Die Punkte stellen die Ebene des reziproken Gitters dar, die das Interferenzbild der Fig. 11 liefert. $\mathfrak{k}_0$ $\mathfrak{k}_1$ $\mathfrak{k}_2$ einfallende bzw. reflektierte Strahlen; $\mathfrak{g}_1$ $\mathfrak{g}_2$ Gittervektoren.

§ 6. Diskussion der Resultate. Wie bereits erwähnt, war von W. L. Bragg und F. Kirchner für die Erklärung des breiten Hauptmaximums, das bei Durchstrahlung dünner Einkristalle auftritt, deren geringe Dicke herangezogen worden. F. Kirchner (l. c.) prüfte die sich hieraus ergebende Beziehung zwischen der Breite dieses Hauptmaximums und der Dicke der Kristalle an Kollodium und Glimmerhäutchen; während sie bei Kristalldicken von der Größenordnung 10^{-7} cm (Kollodium) erfüllt war, erhält man bei Kristalldicken von der Ordnung 10^{-5} cm (Glimmer) eine Breite des Hauptmaximums, die einer Dicke von nur 10^{-6} cm entspricht. Dies können wir auch folgendermaßen formulieren: Übersteigt die Länge der

Punktreihe die parallel zum einfallenden Strahl liegt, eine gewisse Grenzlänge, so liefern die folgenden Streuzentren zur Erhöhung des Auflösungsvermögens, d. h. zur Verringerung der Dicke der Ausbreitungskugel keinen Beitrag mehr. Dieser wellenkinematisch nicht erklärbare Grenzfall liegt nun besonders deutlich bei Reflexion am dicken Einkristall vor. Tatsächlich berechnet sich aus der Breite der Kugelschale eine Kristalldicke von 10^{-6} cm, in Übereinstimmung mit dem bei Durchstrahlung gewonnenen Werte. Man könnte vielleicht vermuten, daß die Oberfläche aus solch kleinen Kriställchen aufgebaut ist; dagegen spricht jedoch die Übereinstimmung der an verschiedenen Kristallen gemessenen Dicken der Ausbreitungskugel, andererseits die auffallende Gleichheit der Grenzdicken im Falle der Durchstrahlung und Reflexion. Allgemein würde man mit Elektronen immer eine gewisse Grenzdicke messen, die durch die Weglänge des unelastischen Stoßes gegeben ist, da diese sich aber zu 10^{-5} cm berechnet, folgt, daß die Weglänge des „elastischen Stoßes" um eine Größenordnung kleiner ist. Die Breite der Ausbreitungskugel erlaubt wegen der durch die Interferenzbedingung gegebenen Verknüpfung zwischen Gittergeometrie und Strahleigenschaften folgende Interpretation: Die Interferenzstrahlen $\mathfrak{k}_g$ bilden untereinander ein so stark gekoppeltes System, daß bei Anregung eines bestimmten $\mathfrak{k}_g$ eine Reihe weiterer $\mathfrak{k}_g$ zum Mitschwingen gebracht wird, weil das „Resonanzmaximum" im Gegensatz zu Röntgenstrahlen infolge starker „Dämpfung" breit ist. Die größere Dämpfung entspricht der stärkeren Wechselwirkung der Elektronen mit dem Gitter. Eine quantitative Diskussion mit Hilfe dieser dynamischen Theorie werde ich in einer späteren Arbeit geben.

Herrn Geheimrat Sommerfeld danke ich herzlichst für die Erlaubnis, in seinem Institut arbeiten zu dürfen. Die Arbeit wurde unter Leitung von Prof. F. Kirchner durchgeführt und wie seine Arbeiten von der Rockefeller-Foundation unterstützt.

München, Institut für theoretische Physik.

Über die neue Diracsche Feldtheorie.

Von **S. Schubin** in Swerdlowsk.

(Eingegangen am 8. August 1932.)

Es werden einige prinzipielle Fragen der neuen Diracschen Quantentheorie des elektromagnetischen Feldes diskutiert.

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit[1]) hat Dirac gezeigt, daß die konsequent durchgeführte Quantelung des elektromagnetischen Feldes eine explizite Einführung der Coulombschen Kräfte in die Bewegungsgleichungen der Materie unnötig macht. Alle Effekte, deren Ursachen früher in den Coulombschen Kräften gesucht wurden, können nach dieser Auffassung als Wirkungen von gequantelten sinusoidal-harmonischen elektromagnetischen Wellen gedeutet werden.

Es entsteht somit sofort die folgende Frage. Früher[2]) hat man in die Gleichungen, welche die Wechselwirkung zwischen Materie und Strahlung beschreiben, *auch in der Quantentheorie des Feldes* die Coulombschen Kräfte explizite eingeführt. Von diesen Gleichungen ausgehend, hat Dirac selbst bekannte Gesetze der Emission und Absorption des Lichtes abgeleitet, welche sicher richtig sind. Auf den ersten Anblick steht diese Tatsache zu den neuen Ergebnissen von Dirac, der behauptet, daß in der Quantentheorie des Feldes die Coulombschen Kräfte überhaupt nicht existieren, in krassem Widerspruche.

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß dieser Widerspruch nur scheinbar ist, weil die Richtigkeit der nach der alten Methode erhaltenen Resultate nur auf die inkonsequente Durchführung der Feldquantelung beruhte. In der Tat stellen wir in der Strahlungstheorie die Wellenfunktion ψ als eine Reihe nach den ungestörten Wellenfunktionen des Atoms dar:

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n,$$

wo die Koeffizienten c_n Funktionen der elektromagnetischen Amplituden A und Phasen φ sind. Bei der Berechnung dieser Koeffizienten hat man das Feld *immer als ungequantelt* betrachtet und nur in den auf einem solchen Wege erhaltenen *Schlußformeln* die Quantenbedingungen für A und φ berücksichtigt. Natürlich ist eine solche Betrachtung inkonsequent, und man

[1]) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 453, 1932.

[2]) Vgl. die grundlegenden Arbeiten von P. A. M. Dirac, ebenda **114**, 243 u. 710, 1927.

kann zeigen, daß sie einen Fehler in dem Resultat hervorruft, *welchen die unnötige Einführung der Coulombschen Kraft in die ursprüngliche Gleichung genau kompensiert.*

Man kann also schließen, daß die neue Diracsche Theorie die einzige konsequente Quantentheorie des Feldes ist, welche richtige Resultate über die Frequenzen und Intensitäten der emittierten und absorbierten Strahlung liefert.

Eine ausführlichere Darstellung der oben erwähnten Resultate wird in der „Physikalischen Zeitschrift der Sowjetunion" erscheinen.

Swerdlowsk, Physikalisch-Technisches Institut.

Serien im komplexen Spektrum des einfach ionisierten Quecksilbers Hg II.

Von **T. S. Subbaraya** in Bangalore (Indien).

(Eingegangen am 2. August 1932.)

In Fortsetzung einer Arbeit von Venkatesachar und dem Verfasser[1]) wurde die Analyse des ersten Funkenspektrums des Quecksilbers weitergetrieben. Die Untersuchung führte zur Identifikation einer Anzahl verschobener Serien, wie Paschen sie im Neon gefunden hat. Weitere Terme wurden gefunden, die die Gruppe der zu der Konfiguration $5d^9\,6s\,6p$ gehörenden Terme vervollständigen. Auch wurden einige zu anderen Konfigurationen gehörende Terme festgelegt. In Tabelle 1 sind die Serien und in Tabelle 2 die Terme zusammengestellt. Alle neu eingeordneten Linien, etwa 350 an der Zahl, sind in der Tabelle 3 aufgeführt. Die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Wellenzahlen ist in den meisten Fällen befriedigend.

Tabelle 1.

n	$^4P_{5/2}$-Serie	$^4\bar{D}_{7/2}$-Serie	$^2\bar{D}_{5/2}$-Serie	$^2\bar{D}_{3/2}$-Serie	$^4F_{7/2}$-Serie
3	74239[2])	67069[2])	71575	73032	74356[2])
4	55978[3])	49354	55622	57057	56094[3])
5	47352	42306[3])	47244[3])	48683	48568
6	42361	38714	42620	43768	43809
7	39290	36608	40036	40677[3])	40844
8	37279	35158	38160	38846	38961
9	35890	34090	36787	37620	37635
10	34917	—	35924	36810	36695
11	34161	—	—	36120	36015
12	33624	—	—	—	35425
13	33179	—	—	—	34969
A	30657	29307	31629	32515	32554
Term des Hg III als Grenze	$^3D_3$	$^3D_3$	$^3D_3$	$^3D_2$	$^3D_2$

[1]) B. Venkatesachar u. T. S. Subbaraya, ZS. f. Phys. **73**, 412, 1931.

[2]) Von Naudé gegeben.

[3]) Von McLennan, McLay und Crawford gegeben, aber anders gedeutet.

Tabelle 2.

Konfiguration	Zuordnung	Termwert	Zahl der Kombinationen
$5d^9\,6s\,6p$	$^4F_{9/2}$	83426	2
$5d^9\,6s\,6$	$^2F^2_{7/2}$	45067 [1])	11
$5d^9\,6s\,6$	$^2F^2_{5/2}$	40113 [1])	15
$5d^9\,6s\,6$	$^2\overline{D}^2_{5/2}$	50305	8
$5d^9\,6s\,6$	$^2\overline{D}^2_{3/2}$	55096 [1]) [2])	12
$5d^9\,6s\,6d$	$^2D^4_{5/2}$	20360	20
$5d^9\,6s\,6$	$^2D^4_{3/2}$	29263	12
$5d^9\,6s\,6$	$^2\overline{F}_{7/2}$	21836	12
$5d^9\,6s\,6$	$^2\overline{F}_{5/2}$	26849	14
—	α	− 5484	9
—	β	3118	7

Tabelle 3. Liste der neu eingeordneten Linien.

Int.	λ in I. Å	ν in cm^{-1}	Übergang	ν ber.	Beobachter
0	9972	10025	$7\,^4P_{5/2} - {}^2D^4_{5/2}$	10027	Rasmussen
6 *d*	9760,2	10243	$4\,^2F_{5/2} - 5\,^2G$	10243	
			$4\,^4P_{5/2} - 3\,^2D_{5/2}$	10241	,,
3	9241,6	10819	$7\,^2\overline{D}_{3/2} - 3\,^2S_{1/2}$	10813	,,
3 *d*	7538,1	13262	$6\,^4P_{5/2} - B$	13267	
			$8\,^4F_{7/2} - 4\,^2D_{5/2}$	13259	,,
1	7515,9	13301,4	$5\,^2\overline{D}_{5/2} - {}^4D^3_{3/2}$	13303	Naudé
10	7486,1	13354	$6\,^2\overline{D}_{5/2} - {}^2D^4_{3/2}$	13357	Rasmussen
			$10\,^2\overline{D}_{3/2} - {}^4\overline{P}_{5/2}$	13359	
3 *d*	7412,8	13487	$4\,^2D_{3/2} - 6\,^2F_{5/2}$	13488	
			$5\,^4F_{7/2} - {}^4D^3_{5/2}$	13488	,,
20	7346,3	13608	$2\,^2P_{3/2} - 4\,^2D_{5/2}$	13608	
			$5\,^2\overline{D}_{3/2} - {}^4D^3_{5/2}$	13603	,,
4	6938,1	14409	$3\,^2S_{1/2} - 5\,^2P_{3/2}$	14413	
			$^2F^2_{5/2} - 4\,^2D_{5/2}$	14411	,,
4	6715,2	14887	$2\,^2S_{1/2} - 7\,^2\overline{D}_{3/2}$	14889	,,
1 *d*	6675,5	14976	$4\,^2P_{1/2} - 6\,^2S_{1/2}$	14973	
			$7\,^2\overline{D}_{3/2} - 4\,^2D_{5/2}$	14975	,,
4	6638,7	15059	$12\,^4P_{5/2} - {}^4D^3_{7/2}$	15058	
			$13\,^4P_{5/2} - {}^2D^2_{5/2}$	15065	,,
3	6553,3	15255	$6\,^4\overline{D}_{7/2} - {}^4\overline{P}_{5/2}$	15263	,,
1	6440,4	15523	$9\,^4\overline{D}_{7/2} - {}^4D^3_{7/2}$	15524	,,
2 *d*	6425,1	15564	$10\,^2\overline{D}_{5/2} - {}^2D^4_{5/2}$	15564	,,

[1]) Auch von McLennan, McLay und Crawford gefunden, aber anders gedeutet.

[2]) Von Ricard als $M\,(P_{3/2})$ gegeben.

Int.	λ in I. Å	ν in cm⁻¹	Übergang	ν ber.	Beobachter
5	6314,3	15833	$7\,{}^4P_{5/2} - {}^4\overline{P}_{5/2}$	15839	Rasmussen
0	6114	16351	$10\,{}^4P_{5/2} - {}^4D^3_{7/2}$	16351	Paschen
5	6089,8	16416	$12\,{}^4F_{7/2} - {}^4D^3_{7/2}$	16413	Rasmussen
3	6029,9	16584	$7\,{}^2\overline{D}_{5/2} - {}^4\overline{P}_{5/2}$	16585	,,
2 *d*	6026,0	16590	$8\,{}^4\overline{D}_{7/2} - {}^4D^3_{7/2}$	16592	,,
			$13\,{}^4P_{5/2} - 5\,{}^2D_{5/2}$	16597	
6	6017,2	16614	$5\,{}^4\overline{D}_{7/2} - 4\,{}^2D_{5/2}$	16604	,,
2	5864,18	17048,0	$12\,{}^4P_{5/2} - 5\,{}^2D_{5/2}$	17042	Eder u. Valenta
2	5729,22	17449,5	$7\,{}^4P_{5/2} - {}^2\overline{F}_{7/2}$	17454	Naudé
			$11\,{}^4F_{7/2} - {}^4D^3_{7/2}$	17449	
1	5666,37	17643,1	$12\,{}^4P_{5/2} - 3_{3^1/_2}$	17643	,,
1	5569,2	17950,9	$6\,{}^2F_{5/2} - \alpha$	17952	,,
5	5540,95	18042,4	$7\,{}^4\overline{D}_{7/2} - {}^4D^3_{7/2}$	18042	,,
1	5514,5	18129,0	${}^4D^3_{5/2} - 5\,{}^2P_{1/2}$	18128	,,
			$10\,{}^4F_{7/2} - {}^4D^3_{7/2}$	18129	
3	5503,8	18164,2	$13\,{}^4P_{5/2} - A$	18165	,,
1	5499,8	18177,4	$11\,{}^4P_{5/2} - 3_{3^1/_2}$	18180	Eder u. Valenta
3	5475,0	18259,8	$5\,{}^4P_{5/2} - B$	18258	Naudé
3	5449,69	18344,6	$Y - {}^2\overline{F}_{5/2}$	18345	Eder u. Valenta
2	5444,57	18361,8	$6\,{}^4\overline{D}_{7/2} - {}^2D^4_{5/2}$	18354	Naudé
6	5436,29	18389,8	$13\,{}^4F_{7/2} - 5\,{}^2D_{5/2}$	18387	Stark
2	5371,42	18611,9	${}^2F^1_{7/2} - 4\,{}^2D_{3/2}$	18610	Naudé
			$13\,{}^4P_{5/2} - {}^4D^3_{5/2}$	18610	
3	5342,4	18713	$8\,{}^4P_{5/2} - {}^4D^3_{7/2}$	18713	Paschen
4	5311,52	18821,8	$5\,{}^2\overline{D}_{3/2} - 3\,{}^2S_{1/2}$	18819	Eder u. Valenta
—	5307,8	18835,0	${}^4\overline{D}_{3/2} - {}^2D^4_{3/2}$	18835	Dejardin u. Ricard
0,5	5286,11	18912,6	$6\,{}^4P_{5/2} - {}^4\overline{P}_{5/2}$	18910	Paschen
5	5281,33	18929,4	$7\,{}^4P_{5/2} - {}^2D^4_{5/2}$	18930	Eder u. Valenta
3	5279,13	18937,3	$10\,{}^4P_{5/2} - 3_{3^1/_2}$	18936	,,
1	5242,67	19069,0	$9\,{}^4F_{7/2} - {}^4D^3_{7/2}$	19069	,,
8	5222,81	19141,5	$11\,{}^4P_{5/2} - A$	19147	Paschen
5	5216,39	19165,0	$6\,{}^2\overline{D}_{5/2} - {}^4\overline{P}_{5/2}$	19169	Naudé
3	5204,783	19207,8	$10\,{}^2\overline{D}_{5/2} - 5\,{}^2D_{3/2}$	19206	Stiles
1	5162,285	19365,9	${}^2F^3_{7/2} - 4\,{}^2D_{5/2}$	19365	,,
8	5146,26	19426,2	$5\,{}^2\overline{D}_{3/2} - {}^2D^4_{3/2}$	19420	Naudé
			$11\,{}^4F_{7/2} - 5\,{}^2D_{5/2}$	19433	
1	5141,33	19444,8	$12\,{}^4F_{7/2} - 3_{3^1/_2}$	19444	Eder u. Valenta
1 *u*	5121,02	19522,0	$9\,{}^4\overline{D}_{7/2} - {}^4D^3_{5/2}$	19521	Stark
5	5102,42	19593,1	$11\,{}^4P_{5/2} - {}^4D^3_{5/2}$	19592	Naudé
			$8\,{}^2\overline{D}_{3/2} - {}^4D^3_{7/2}$	19594	
1	5100,32	19601,2	$6\,{}^4P_{5/2} - {}^4\overline{P}_{3/2}$	19601	Eder u. Valenta
2	5020,72	19911,9	$9\,{}^4P_{5/2} - 3_{3^1/_2}$	19909	,,
2 *u*	5008,42	19960,8	$13\,{}^4F_{7/2} - A$	19965	,,
1	4992,132	20026,0	$7\,{}^4\overline{D}_{7/2} - 5\,{}^2D_{5/2}$	20026	Stiles

Int.	λ in I. Å	ν in cm^{-1}	Übergang	ν ber.	Beobachter
1	4991,155	20029,9	$11\ {}^4F_{7/2} - 3_{3^1/2}$	20034	Stiles
10	4980,57	20072,4	$9\ {}^2\overline{D}_{5/2} - 5\ {}^2D_{3/2}$	20069	Naudé
2	4970,20	20114,3	$10\ {}^4F_{7/2} - 5\ {}^2D_{5/2}$	20113	„
3	4961,89	20148,0	${}^4F_{5/2} - 3\ {}^2D_{3/2}$	20150	„
			$6\ {}^4\overline{D}_{7/2} - {}^4D^3_{7/2}$	20148	
1	4949,530	20198,3	$9\ {}^2\overline{D}_{5/2} - 5\ {}^2D_{5/2}$	20205	Stiles
1	4943,22	20224,1	$10\ {}^2\overline{D}_{3/2} - 5\ {}^2D_{5/2}$	20228	Eder u. Valenta
2	4912,82	20349,2	$10\ {}^4P_{5/2} - {}^4D^3_{5/2}$	20348	„
1	4901,98	20394,2	$5\ {}^2\overline{D}_{5/2} - {}^2\overline{F}_{5/2}$	20395	„
			$8\ {}^4F_{7/2} - {}^4D^3_{7/2}$	20395	
1	4898,789	20407,6	$13\ {}^4F_{7/2} - {}^4D^3_{5/2}$	20410	Stiles
			$12\ {}^4F_{7/2} - A$	20411	
1	4869,854	20528,8	$6\ {}^4P_{5/2} - {}^2\overline{F}_{7/2}$	20525	„
4	4866,72	20542,0	$4\ {}^2\overline{D}_{5/2} - {}^4D^2_{5/2}$	20542	Naudé
8	4855,72	20588,5	$8\ {}^4\overline{D}_{7/2} - {}^4D^3_{5/2}$	20589	Paschen
6	4830,32	20696,8	$8\ {}^4P_{5/2} - 5\ {}^2D_{5/2}$	20697	Eder u. Valenta
8	4825,62	20716,9	$10\ {}^4F_{7/2} - 3_{3^1/2}$	20714	Naudé
7	4823,65	20725,4	$7\ {}^4P_{5/2} - {}^4D^3_{7/2}$	20724	„
1	4751,173	21041,6	${}^2\overline{D}^2_{5/2} - {}^2D^4_{5/2}$	21042	Stiles
			$9\ {}^2\overline{D}_{3/2} - 5\ {}^2D_{5/2}$	21038	
—	4704,63	21249,7	${}^4\overline{D}_{3/2} - {}^2\overline{F}_{5/2}$	21249	Dejardin u. Ricard
2	4696,25	21287,6	$5\ {}^2\overline{D}_{5/2} - 4\ {}^2D_{3/2}$	21288	Naudé
1	4688,92	21320,9	$9\ {}^4P_{5/2} - {}^4D^3_{5/2}$	21321	Eder u. Valenta
1	4686,82	21330,5	$3\ {}^4\overline{D}_{7/2} - 3\ {}^2D_{5/2}$	21332	„
2 *u*	4681,42	21355,1	$10\ {}^2\overline{D}_{5/2} - {}^4D^3_{5/2}$	21355	„
1	4661,635	21445,7	$8\ {}^2\overline{D}_{5/2} - 5\ {}^2D_{3/2}$	21442	Stiles
			$11\ {}^4F_{7/2} - {}^4D^3_{5/2}$	21446	
6	4656,17	21470,9	$7\ {}^2\overline{D}_{5/2} - {}^4D^3_{7/2}$	21470	Naudé
1	4638,842	21551,1	$11\ {}^2\overline{D}_{3/2} - {}^4D^3_{5/2}$	21551	Stiles
1 *u*	4634,02	21573,5	$8\ {}^2\overline{D}_{5/2} - 5\ {}^2D_{5/2}$	21578	Eder u. Valenta
15	4630,14	21591;6	$7\ {}^4\overline{D}_{7/2} - A$	21594	Naudé
			$13\ {}^4P_{5/2} - 6\ {}^2D_{5/2}$	21594	
1	4616,32	21656,2	$9\ {}^4F_{7/2} - 3_{3^1/2}$	21654	Eder u. Valenta
3	4602,40	21721,7	$5\ {}^4F_{7/2} - {}^2\overline{F}_{5/2}$	21719	„
1	4586,92	21795,0	$10\ {}^2\overline{D}_{3/2} - A$	21796	„
1 *u*	4578,02	21837,4	$5\ {}^2\overline{D}_{3/2} - {}^2\overline{F}_{5/2}$	21834	„
9	4556,38	21941,1	$5\ {}^4\overline{D}_{7/2} - {}^2D^4_{5/2}$	21946	Naudé
2	4552,886	21957,9	$7\ {}^2\overline{D}_{3/2} - 4\ {}^2S_{1/2}$	21956	Stiles
1	4543,594	22002,9	$6\ {}^4P_{5/2} - {}^2D^4_{5/2}$	22001	„
7	4537,36	22033,1	$13\ {}^4P_{5/2} - {}^4D^3_{5/2}$	22033	Naudé
12	4536,43	22037,6	$4\ {}^4P_{5/2} - {}^4D^2_{5/2}$	22037	Paschen
			$7\ {}^4\overline{D}_{7/2} - {}^4D^3_{5/2}$	22039	
12	4518,59	22124,6	$8\ {}^2\overline{D}_{3/2} - 5\ {}^2D_{3/2}$	22128	Naudé
			$10\ {}^4F_{7/2} - {}^4D^3_{5/2}$	22126	

Int.	λ in I. Å	ν in cm^{-1}	Übergang	ν ber.	Beobachter
4	4516,23	22136,2	$6\,{}^4\overline{D}^7_{/2} - 5\,{}^2D^5_{/2}$	22132	Eder u. Valenta
1	4499,63	22217,8	$9\,{}^2\overline{D}^5_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	22218	,,
1	4494,975	22240,9	$10\,{}^2\overline{D}^3_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	22241	Stiles
1	4491,603	22257,5	$6\,{}^2\overline{D}^5_{/2} - {}^2D^4_{/2}$	22260	,,
2	4489,732	22266,8	$8\,{}^4P^5_{/2} - A$	22265	,,
			$8\,{}^2\overline{D}^3_{/2} - 5\,{}^2D^5_{/2}$	22264	
20	4487,48	22278,0	$7\,{}^4F^7_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	22278	Naudé
2	4466,53	22382,5	$8\,{}^4F^7_{/2} - 5\,{}^2D^5_{/2}$	22379	Eder u. Valenta
2 u	4453,93	22445,8	$6\,{}^2\overline{D}^3_{/2} - {}^4\overline{P}^1_{/2}$	22447	,,
2	4422,03	22607,7	$9\,{}^2\overline{D}^3_{/2} - A$	22606	,,
2	4420,43	22615,9	$9\,{}^4F^7_{/2} - A$	22621	,,
12	4402,06	22710,3	$8\,{}^4P^5_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	22710	Naudé
			$7\,{}^4P^5_{/2} - 5\,{}^2D^5_{/2}$	22708	
3	4398,03	22731,1	${}^2F^1_{/2} - {}^2\overline{F}^7_{/2}$	22730	Stark
2	4372,43	22864,2	$5\,{}^4F^7_{/2} - 4\,{}^2D^5_{/2}$	22866	Eder u. Valenta
4	4336,89	23051,5	$9\,{}^2\overline{D}^3_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	23051	Naudé
2	4333,222	23071,0	$9\,{}^4F^7_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	23066	Stiles
1	4324,65	23116,8	$4\,{}^2\overline{D}^3_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	23116	Naudé
1	4319,644	23143,6	$8\,{}^2\overline{D}^5_{/2} - A$	23146	Stiles
1	4303,84	23228,6	${}^2F^2_{/2} - {}^2\overline{F}^7_{/2}$	23231	Eder u. Valenta
2	4297,34	23263,7	${}^2\overline{D}^3_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	23263	Naudé
1	4289,78	23304,7	$7\,{}^4P^5_{/2} - 3_{3}{}^1_{/2}$	23309	,,
2	4288,04	23314,1	$7\,{}^2\overline{D}^5_{/2} - 5\,{}^2D^3_{/2}$	23318	Eder u. Valenta
6	4284,70	23332,3	$10\,{}^4P^5_{/2} - 6\,{}^2D^5_{/2}$	23332	Naudé
1 u	4273,27	23394,7	${}^2F^2_{/2} - 5\,{}^2D^3_{/2}$	23395	Stiles
2	4270,05	23412,4	$5\,{}^2F^5_{/2} - \alpha$	23414	Naudé
			$6\,{}^2\overline{D}^3_{/2} - {}^2D^4_{/2}$	23408	
10	4261,88	23457,2	${}^2\overline{D}^2_{/2} - {}^2\overline{F}^5_{/2}$	23456	,,
			$7\,{}^2\overline{D}^5_{/2} - 5\,{}^2D^5_{/2}$	23454	
1	4255,07	23494,8	$5\,{}^2F^7_{/2} - \alpha$	23497	,,
1	4248,74	23529,8	${}^2F^2_{/2} - 5\,{}^2D^5_{/2}$	23531	Stark
1	4241,54	23569,7	${}^2F^1_{/2} - {}^2\overline{F}^5_{/2}$	23573	,,
5	4237,49	23592,8	$8\,{}^2\overline{D}^5_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	23591	Naudé
12	4227,29	23650,2	$4\,{}^4\overline{D}^7_{/2} - 4\,{}^2D^5_{/2}$	23652	,,
1	4218,203	23700,1	$6\,{}^4\overline{D}^7_{/2} - A$	23700	Stiles
5	4211,64	23737,0	$5\,{}^4\overline{D}^7_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	23739	Eder u. Valenta
1	4205,546	23771,4	$10\,{}^4P^5_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	23771	Stiles
10	4200,76	23798,5	$6\,{}^4P^5_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	23795	Naudé
			$5\,{}^2\overline{D}^5_{/2} - {}^4\overline{P}^5_{/2}$	23793	
1	4182,671	23901,4	$5\,{}^4P^5_{/2} - {}^4\overline{P}^5_{/2}$	23901	Stiles
3	4175,628	23941,8	$8\,{}^4F^7_{/2} - A$	23947	,,
7	4156,68	24050,9	$6\,{}^2\overline{D}^5_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	24054	Naudé
3	4149,35	24093,4	$7\,{}^2\overline{D}^3_{/2} - 5\,{}^2D^5_{/2}$	24095	Eder u. Valenta
9	4140,38	24145,6	$6\,{}^4\overline{D}^7_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	24145	Naudé

Int.	λ in I. Å	ν in cm^{-1}	Übergang	ν ber.	Beobachter
1 *b*	4120,540	24261,8	$7\,{}^4F^7_{/2} - 5\,{}^2D^5_{/2}$	24262	Stiles
1	4117,319	24280,8	$7\,{}^4P^5_{/2} - A$	24276	,,
			$8\,{}^2\overline{D}^3_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	24277	
1	4098,467	24392,5	$8\,{}^4F^7_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	24392	,,
1	4083,495	24481,9	$5\,{}^2\overline{D}^5_{/2} - {}^4\overline{P}^3_{/2}$	24484	,,
3	4044,10	24720,4	${}^2F^5_{/2} - 4\,{}^2D^5_{/2}$	24723	Naudé
			$7\,{}^4P^5_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	24721	
3	4040,40	24743,1	$3\,{}^2P^3_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	24741	,,
			$9\,{}^4P^5_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	24744	
3	4035,077	24775,7	$10\,{}^2\overline{D}^5_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	24778	Stiles
2	4020,85	24863,4	$7\,{}^4F^7_{/2} - 3_{31/2}$	24863	Eder u. Valenta
1	4010,933	24924,8	${}^4\overline{D}^5_{/2} - {}^2D^4_{/2}$	24925	Stiles
4	4003,10	24973,6	$11\,{}^2\overline{D}^3_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	24974	Naudé
1	3995,029	25024,0	$7\,{}^2\overline{D}^5_{/2} - A$	25022	Stiles
10	3963,4	25223,8	$4\,{}^2\overline{D}^3_{/2} - {}^4D^1_{/2}$	25224	Naudé
3	3962,804	25227,5	$5\,{}^2\overline{D}^3_{/2} - {}^4\overline{P}^5_{/2}$	25232	Stiles
5	3960,24	25243,9	$6\,{}^4F^7_{/2} - {}^4D^7_{/2}$	25243	Naudé
10	3925,65	25466,2	$7\,{}^2\overline{D}^5_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	25467	,,
5	3918,922	25510,0	$5\,{}^4P^5_{/2} - {}^2\overline{F}^7_{/2}$	25516	Stiles
9	3914,29	25540,2	${}^2F^2_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	25544	Naudé
1	3898,761	25641,9	$6\,{}^4P^5_{/2} - 5\,{}^2D^3_{/2}$	25643	Stiles
			$9\,{}^2\overline{D}^5_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	25641	
1	3895,905	25660,7	$7\,{}^2\overline{D}^3_{/2} - A$	25663	,,
1 *f*	3895,254	25665,0	$10\,{}^2\overline{D}^3_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	25666	,,
1	3887,079	25719,0	$5\,{}^4\overline{D}^7_{/2} - 5\,{}^2D^5_{/2}$	25724	,,
1	3877,85	25780,2	$6\,{}^4P^5_{/2} - 5\,{}^2D^5_{/2}$	27779	Eder u. Valenta
1	3870,15	25831,5	$7\,{}^4F^7_{/2} - A$	25830	,,
			${}^2\overline{D}^3_{/2} - {}^2D^4_{/2}$	25833	
1	3860,294	25897,5	$6\,{}^2\overline{D}^5_{/2} - 5\,{}^2D^3_{/2}$	25902	Stiles
3	3859,75	25901,1	$4\,{}^4\overline{D}^7_{/2} - {}^4\overline{P}^5_{/2}$	25903	Eder u. Valenta
1	3857,33	25917,3	$5\,{}^2\overline{D}^3_{/2} - {}^4\overline{P}^3_{/2}$	25923	Naudé
8	3839,26	26039,3	$6\,{}^2\overline{D}^5_{/2} - 5\,{}^2D^5_{/2}$	26038	,,
1	3829,337	26106,8	$7\,{}^2\overline{D}^3_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	26108	Stiles
20	3804,77	26275,3	${}^4P^1_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	26275	Naudé
			$7\,{}^4F^7_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	26275	
1	3792,55	26360,0	$4\,{}^2\overline{D}^5_{/2} - {}^2D^4_{/2}$	26359	Eder u. Valenta
1 *f*	3776,259	26473,7	$9\,{}^2\overline{D}^3_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	26474	Stiles
1	3742,480	26712,7	$4\,{}^4P^5_{/2} - {}^2D^4_{/2}$	26715	,,
1 *u*	3738,75	26739,3	$3\,{}^2\overline{D}^3_{/2} - 3\,{}^2D^3_{/2}$	26735	Eder u. Valenta
1	3717,85	26889,6	$4\,{}^4P^5_{/2} - B$	26884	Eder u. Valenta
			$5\,{}^2\overline{D}^5_{/2} - {}^2D^4_{/2}$	26884	
2	3703,089	26996,8	$5\,{}^4P^5_{/2} - {}^2D^4_{/2}$	26992	Stiles
1	3701,25	27010,2	$8\,{}^2\overline{D}^5_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	27014	Eder u. Valenta
1	3696,45	27052,6	$6\,{}^2\overline{D}^3_{/2} - 5\,{}^2D^3_{/2}$	27050	,,

Int.	λ in I. Å	ν in cm^{-1}	Übergang	ν ber.	Beobachter
1	3656,25	27342,7	$^4\overline{D}^5_{/2} - {}^2\overline{F}^5_{/2}$	27339	Eder u. Valenta
			$6\,{}^4P^5_{/2} - A$	27347	
2	3642,200	27448,1	$^2F^2_{/2} - 5\,{}^2G$	27453	Stiles
1	3633,139	27516,6	$4\,{}^4\overline{D}^7_{/2} - {}^2\overline{F}^7_{/2}$	27518	„
3	3609,05	27700,4	$8\,{}^2\overline{D}^3_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	27700	Naudé
5	3604,09	27738,4	$^4\overline{D}^3_{/2} - {}^2D^4_{/2}$	27738	„
7	3596,68	27795,5	$6\,{}^4P^5_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	27792	
			$4\,{}^2\overline{D}^3_{/2} - {}^2D^4_{/2}$	27794	„
1	3593,05	27823,6	$6\,{}^4F^7_{/2} - 3_{31}{}_{/2}$	27828	Eder u. Valenta
2	3579,75	27927,0	$^4F^5_{/2} - {}^2D^4_{/2}$	27927	Stark
1	3577,55	27944,1	$3\,{}^4P^5_{/2} - 3\,{}^2D^5_{/2}$	27942	Eder u. Valenta
1	3564,15	28049,2	$6\,{}^2\overline{D}^5_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	28051	Stark
1	3552,61	28140,3	$7\,{}^4P^5_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	28144	Naudé
1 u	3539,25	28246,5	$^2\overline{D}^3_{/2} - {}^2\overline{F}^5_{/2}$	28247	Stark
2	3512,830	28458,9	$^2F^2_{/2} - 6\,{}^2D^5_{/2}$	28460	Stiles
2	3512,287	28463,4	$3\,{}^2\overline{D}^5_{/2} - {}^2\overline{F}^7_{/2}$	28469	„
1	3509,65	28484,7	$^2F^2_{/2} - 5\,{}^2D^5_{/2}$	28485	Stark
2	3508,35	28495,3	$3\,{}^4P^5_{/2} - 3\,{}^2D^5_{/2}$	28502	Ricard
2	3503,50	28534,8	$^2F^2_{/2} - 6\,{}^2D^5_{/2}$	28528	Naudé
2	3502,10	28546,2	$13\,{}^4P^5_{/2} - a^5{}_2$	28546	„
1	3497,65	28582,5	$^2F^1_{/2} - {}^2\overline{F}^7_{/2}$	28586	Ricard
3	3486,441	28674,4	$5\,{}^2\overline{D}^5_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	28678	Stiles
8	3476,36	28757,5	$6\,{}^2\overline{D}^3_{/2} - A$	28754	Naudé
2	3474,701	28771,2	$4\,{}^2\overline{D}^5_{/2} - {}^2\overline{F}^5_{/2}$	28773	Stiles
8	3473,01	28785,2	$5\,{}^4P^5_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	28786	Naudé
4	3471,555	28797,3	$6\,{}^4F^7_{/2} - A$	28795	Stiles
1	3459,65	28896,4	$7\,{}^2\overline{D}^5_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	28890	Stark
15	3451,70	28963,0	$^2F^2_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	28967	Naudé
2	3448,745	28987,8	$4\,{}^4\overline{D}^7_{/2} - {}^2D^4_{/2}$	28994	Stiles
1	3431,232	29135,7	$^2\overline{D}^3_{/2} - 4\,{}^2D^5_{/2}$	29140	„
1	3423,751	29199,4	$6\,{}^2\overline{D}^3_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	29199	„
3	3418,72	29242,3	$6\,{}^4F^7_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	29240	Naudé
			$4\,{}^4F^7_{/2} - {}^2\overline{F}^5_{/2}$	29245	
1	3400,25	29401,2	$^2\overline{D}^3_{/2} - 4\,{}^2D^5_{/2}$	29394	Stark
1	3393,76	29457,4	$9\,{}^4\overline{D}^7_{/2} - a^5{}_{/2}$	29457	„
15	3385,25	29531,5	$7\,{}^2\overline{D}^3_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	29531	Naudé
2	3370,121	29664,0	$4\,{}^2\overline{D}^5_{/2} - 4\,{}^2D^5_{/2}$	29666	Stiles
2	3338,42	29945,7	$^2\overline{D}^2_{/2} - {}^2D^4_{/2}$	29945	Paschen
10	3332,11	30002,4	$^2F^1_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	29997	Naudé
			$5\,{}^4F^7_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	30002	
3	3329,61	30024,9	$^4P^3_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	30025	
			$4\,{}^4P^5_{/2} - 4\,{}^2D^5_{/2}$	30022	„
4	3295,56	30335,2	$^4F^3_{/2} - {}^2\overline{F}^5_{/2}$	30341	„

Int.	λ in I. Å	ν in cm^{-1}	Übergang	ν ber.	Beobachter
10	3277,87	30498,9	$^2F^2_{7/2} - {}^4D^3_{5/2}$	30498	Naudé
15	3264,06	30627,9	$Y - {}^4D^3_{5/2}$	30625	
			$5\,{}^4P_{5/2} - 5\,{}^2D_{3/2}$	30634	,,
2	3248,80	30771,7	$5\,{}^4P_{5/2} - 5\,{}^2D_{5/2}$	30770	,,
6	3247,09	30787,9	$4\,{}^4\overline{D}_{7/2} - {}^4D^3_{7/2}$	30788	,,
5	3211,98	31124,5	$^2F^2_{5/2} - 7\,{}^2G$	31126	,,
3	3186,85	31369,9	$^4F_{5/2} - {}^4D^3_{5/2}$	31367	,,
			$5\,{}^4P_{5/2} - 3s^1_{/2}$	31371	
5	3173,97	31497,2	$^2F^2_{5/2} - 7\,{}^2D_{3/2}$	31493	,,
2	3169,79	31538,7	$^2F^2_{5/2} - 7\,{}^2D_{5/2}$	31542	,,
1	3158,55	31651,0	$^2\overline{D}^2_{3/2} - {}^4\overline{P}_{5/2}$	31645	,,
10	3109,84	32146,7	$9\,{}^2\overline{D}_{5/2} - a^5_{/2}$	32154	,,
5	3107,05	32175,5	$4\,{}^2\overline{D}_{5/2} - {}^4\overline{P}_{5/2}$	32171	Ricard
			$10\,{}^2\overline{D}_{3/2} - a^5_{/2}$	32177	
2	3090,98	32342,8	$5\,{}^4P_{5/2} - A$	32338	Paschen
1	3090,05	32352,5	$^4\overline{D}_{5/2} - {}^2\overline{F}_{7/2}$	32352	Dejardin
1	3078,42	32474,8	$8\,{}^2\overline{D}_{3/2} - {}^4D^1_{/2}$	32476	Naudé
5	3067,75	32587,7	$5\,{}^4F_{7/2} - 3s^1_{/2}$	32587	Ricard
7	3064,56	32621,7	$6\,{}^2\overline{D}_{3/2} - {}^4D^3_{5/2}$	32622	,,
2	3062,00	32648,9	$8\,{}^4P_{5/2} - a^5_{/2}$	32646	Naudé
1	3050,88	32767,9	$4\,{}^4\overline{D}_{7/2} - 5\,{}^2D_{5/2}$	32772	Eder u. Valenta
3	3049,42	32783,6	$5\,{}^4P_{5/2} - {}^4D^3_{5/2}$	32783	Naudé
3	3045,56	32825,2	$^2F^2_{7/2} - 6\,{}^2G$	32829	,,
7	2975,19	33601,5	$4\,{}^2\overline{D}_{3/2} - {}^4\overline{P}_{5/2}$	33606	,,
4	2959,82	33776,0	$^2\overline{D}^2_{3/2} - {}^4\overline{P}_{1/2}$	33775	,,
8	2955,13	33829,6	$^4\overline{D}_{5/2} - {}^2D^4_{5/2}$	33828	Paschen
20	2947,08	33922,0	$3\,{}^4F_{7/2} - {}^4D^3_{7/2}$	33922	Naudé
			$^2F^2_{7/2} - {}^4D^3_{5/2}$	33921	
3	2940,50	33997,9	$5\,{}^4F_{7/2} - {}^4D^3_{5/2}$	33999	,,
5	2930,45	34114,5	$5\,{}^2\overline{D}_{3/2} - {}^4D^3_{5/2}$	34114	,,
4	2928,17	34141,1	$4\,{}^4P_{5/2} - {}^2\overline{F}_{7/2}$	34142	,,
1	2915,39	34290,8	$4\,{}^2\overline{D}_{3/2} - {}^4\overline{P}_{3/2}$	34297	Eder u. Valenta
1 *d*	2914,52	34300,9	$7\,{}^2\overline{D}_{3/2} - {}^4D^1_{/2}$	34307	Ricard
2	2882,59	34680,9	$3\,{}^2P_{3/2} - a^5_{/2}$	34677	Naudé
			$^2F^2_{5/2} - 9\,{}^2G$	34680	
1	2874,00	34784,5	$3\,{}^2D_{5/2} - 6\,{}^2P_{3/2}$	34786	
			$4\,{}^4\overline{D}_{7/2} - {}^4D^3_{5/2}$	34785	,,
1	2835,448	35257,4	$4\,{}^2\overline{D}_{5/2} - {}^2D^4_{3/2}$	35262	Stiles
1	2832,801	35290,3	$^2\overline{D}^2_{5/2} - A$	35291	,,
—	2806,84	35616,8	$4\,{}^2F_{7/2} - \alpha$	35612	L. u. E. Bloch
			$4\,{}^4P_{5/2} - {}^2D^4_{5/2}$	35618	
1	2798,79	35719,2	$X - {}^4D^3_{1/2}$	35721	Naudé
			$^2F^2_{5/2} - 10\,{}^2G$	35713	

Int.	λ in I. Å	ν in cm^{-1}	Übergang	ν ber.	Beobachter
			$^2\overline{D}^2_{5/2} - {}^4D^3_{5/2}$	35736	
3	2797,43	35736,6	$4\,^2\overline{D}_{3/2} - {}^4\overline{P}_{1/2}$	35736	Naudé
			$4\,{}^4F_{7/2} - {}^2D^4_{3/2}$	35734	
2	2789.57	35838,3	$^4P_{3/2} - {}^2D^4_{3/2}$	35842	„
1	2770,88	36079,0	$^2F^2_{7/2} - 7\,{}^2G$	36080	„
1	2769,26	36100,1	$5\,^2\overline{D}_{5/2} - {}^4D^3_{5/2}$	36098	„
8	2761,97	36196,4	$3\,^2P_{3/2} - \beta$	36192	„
4	2724,417	36694,3	$4\,^2\overline{D}_{3/2} - {}^2D^4_{3/2}$	36697	Stiles
8	2702,48	36992,2	$^2F^3_{5/2} - \beta$	36995	Naudé
3	2673,19	37397,4	$6\,^2\overline{D}_{3/2} - {}^4D^3_{1/2}$	37398	Dejardin
1	2663,79	37529,3	$4\,{}^4F_{7/2} - {}^4D^3_{7/2}$	37528	Naudé
1	2663,32	37536,1	$5\,^2\overline{D}_{3/2} - {}^4D^3_{3/2}$	37537	„
3	2653,68	37672,3	$5\,{}^4\overline{D}_{7/2} - a^5_{/2}$	37673	Dejardin
0	2649,80	37727,5	$6\,{}^4P_{5/2} - a^5_{/2}$	37728	„
2	2617,83	38188,2	$^2F^3_{7/2} - 8\,{}^2G$	38189	Naudé
1	2612,99	38258,6	$^4P_{3/2} - {}^2\overline{F}_{5/2}$	38256	Dejardin
0	2565,52	38966,7	$X - \beta$	38973	„
1	2561,18	39032,8	$4\,^2\overline{D}_{5/2} - 5\,{}^2D_{5/2}$	39040	„
6	2552,87	39159,9	$3\,{}^4P_{5/2} - {}^4D^3_{5/2}$	39159	Naudé
			$^2\overline{D}^3_{5/2} - {}^4D^3_{5/2}$	39159	
1	2551,67	39178,3	$6\,{}^4F_{7/2} - a^5_{/2}$	39176	Dejardin
1	2524,7	39596,8	$^4F_{5/2} - {}^2\overline{F}_{5/2}$	39598	„
1	2494,12	40082,2	$^2\overline{D}^3_{3/2} - A$	40082	„
2	2478,562	40333,8	$4\,^2\overline{D}_{3/2} - 5\,{}^2D_{3/2}$	40339	Stiles
0	2461,92	40606,4	$4\,^2\overline{D}_{5/2} - A$	40608	Dejardin (Hg III?)
2	2433,87	41074,3	$4\,{}^4F_{7/2} - A$	41080	„
3	2416,29	41373,2	$3\,{}^4\overline{D}_{7/2} - 4\,{}^2D_{5/2}$	41367	Naudé
8	2414,13	41410,3	$^2D^1_{5/2} - 3\,{}^4F_{7/2}$	41410	„
			$4\,{}^4P_{5/2} - {}^4D^3_{5/2}$	41409	
2	2411,92	41448,1	$^2F^1_{7/2} - \beta$	41448	Dejardin
8	2407,35	41526,8	$^2D^1_{5/2} - 3\,{}^4P_{5/2}$	41527	Naudé
			$4\,{}^4F_{7/2} - {}^4D^3_{5/2}$	41525	
0	2400,52	41645,0	$12\,{}^4P_{5/2} - c^5_{/2}$	41643	Dejardin (Hg I?)
1	2383,07	41949,9	$^2F^2_{7/2} - \beta$	41949	„
0	2378	42039	$4\,^2\overline{D}_{3/2} - A$	42043	„
0	2376,0	42074,7	$Y - \beta$	42076	Dejardin
0	2374,02	42109,7	$9\,{}^4\overline{D}_{7/2} - c^5_{/2}$	42109	Dejardin (Hg I?)
0	2369,89	42183,2	$11\,{}^4P_{5/2} - c^5_{/2}$	42180	Dejardin (Hg III?)
1	2328,17	42939,0	$10\,{}^4P_{5/2} - c^5_{/2}$	42936	„
1	2325,22	42993,4	$^4F_{9/2} - {}^4D^3_{7/2}$	42992	Naudé
0	2293,65	43585,1	$^2\overline{D}^2_{5/2} - N$	43581	Dejardin
4	2291,92	43618,1	$3\,{}^4\overline{D}_{7/2} - {}^4\overline{P}_{5/2}$	43618	„
1	2275,43	43934,1	$5\,{}^4F_{7/2} - a^5_{/2}$	43935	Huff
2 d	2247,70	44476,1	$4\,^2\overline{D}_{5/2} - {}^4D^3_{5/2}$	44476	Dejardin

Int.	λ in I. Å	ν in cm^{-1}	Übergang	ν ber.	Beobachter
0 *d*	2240,89	44611,2	$^4F^5_{/2} - {}^2\overline{F}^7_{/2}$	44611	Dejardin
1	2234,06	44747,6	$^4P^3_{/2} - {}^2D^4_{/2}$	44745	Naudé
5	2230,04	44828,3	$10\,{}^2\overline{D}^3_{/2} - c^5_{/2}$	44829	Dejardin
1	2229,86	44831,9	$4\,{}^4P^5_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	44832	Naudé
1	2216,31	45106,0	$^2D^1_{/2} - 4\,{}^2\overline{D}^5_{/2}$	45106	Dejardin
5	2214,47	45143,4	$3\,{}^4P^5_{/2} - B$	45145	Dejardin (Hg III?)
0	2210,19	45230,8	$3\,{}^4\overline{D}^7_{/2} - {}^2\overline{F}^7_{/2}$	45233	„ (Hg III?)
4	2190,74	45631,7	$^2D^1_{/2} - {}^2\overline{D}^3_{/2}$	45632	„
1 *d*	2113,36	47303,0	$7\,{}^4P^5_{/2} - c^5_{/2}$	47309	„
10	2052,929	48695,3	$^2D^1_{/2} - {}^4\overline{D}^7_{/2}$	48697	Naudé
			$7\,{}^2\overline{D}^3_{/2} - c^5_{/2}$	48696	
0	2051,71	48724,1	$^2\overline{D}^3_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	48726	Dejardin
6	1987,08	50325,1	$5\,{}^4\overline{D}^7_{/2} - c^5_{/2}$	50325	„
2	1980,80	50484,6	$3\,{}^4\overline{D}^7_{/2} - 5\,{}^2D^5_{/2}$	50487	„
4	1978,08	50554,1	$^2F^3_{/2} - a$	50551	„
2 *d*	1974,95	50634,2	$6\,{}^2\overline{D}^5_{/2} - c^5_{/2}$	50639	„
4	1973,06	50682,7	$Y - a$	50678	„
			$4\,{}^2\overline{D}^3_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	50687	
1	1952,60	51213,8	$3\,{}^2\overline{D}^5_{/2} - {}^2D^4_{/2}$	51215	„
0	1947,65	51343,9	$4\,{}^4P^5_{/2} - a^5_{/2}$	51345	„
1 *d*	1943,49	51453,8	$4\,{}^4F^7_{/2} - a^5_{/2}$	51461	„
2 *d*	1933,80	51711,7	$3\,{}^2\overline{D}^3_{/2} - {}^4\overline{P}^1_{/2}$	51711	„
2	1904,04	52519,9	$3\,{}^4F^7_{/2} - {}^2\overline{F}^7_{/2}$	52520	„
0	1886,60	53005,4	$3\,{}^2\overline{D}^5_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	53009	„
0.5	1870,783	53482,1	$^2D^1_{/2} - 5\,{}^2\overline{D}^5_{/2}$	53484	Naudé
3	1792,46	55789,2	$3\,{}^4F^7_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	55790	„
			$^2\overline{D}^3_{/2} - a$	55789	
1	1764,0	56690	$5\,{}^2\overline{D}^3_{/2} - c^5_{/2}$	56702	Lyman
1	1755,4	56967	$^2D^1_{/2} - 6\,{}^2\overline{D}^3_{/2}$	56960	Lang (Hg?)
0	1742,7	57382	$4\,{}^4\overline{D}^7_{/2} - c^5_{/2}$	57373	Carroll
4	1738,3	57528	$3\,{}^4P^5_{/2} - 5\,{}^2D^3_{/2}$	57521	„
2	1720,7	58116	$^2D^1_{/2} - 6\,{}^2\overline{D}^5_{/2}$	58108	Lyman
1	1716,6	58255	$3\,{}^4P^5_{/2} - 3_{3^1/2}$	58258	„
8	1675,898	59669,4	$3\,{}^4P^5_{/2} - {}^4D^3_{/2}$	59670	Naudé
			$^4\overline{D}^5_{/2} - a$	59672	
1	1665,3	60050	$^2D^1_{/2} - 6\,{}^2\overline{D}^3_{/2}$	60051	Carroll
2	1662,7	60144	$^2D^1_{/2} - 4\,{}^2\overline{D}^5_{/2}$	60144	„
8	1649,9	60610	$^2D^1_{/2} - {}^2F^3_{/2}$	60615	„
7	1647,4	60702	$^2D^1_{/2} - 7\,{}^2\overline{D}^5_{/2}$	60692	„
0	1595,8	62665	$3\,{}^4P^5_{/2} - 6\,{}^2D^5_{/2}$	62654	„
0	1584,8	63100	$^2\overline{D}^3_{/2} - c^5_{/2}$	63115	„
			$^2D^1_{/2} - 9\,{}^2\overline{D}^3_{/2}$	63108	
2	1541,72	64859,6	$^4F^5_{/2} - {}^4D^7_{/2}$	64860	Naudé
3	1527,5	65466	$^2D^1_{/2} - {}^2\overline{D}^5_{/2}$	65461	Carroll

Int.	λ in I. Å	ν in cm^{-1}	Übergang	ν ber.	Beobachter
2	1493,8	66944	$3\,{}^2\overline{D}^5_{/2} - a^5_{/2}$	66942	Carroll
2	1488,3	67191	${}^2D^1_{/2} - 5\,{}^4F^7_{/2}$	67198	„
3	1461,4	68427	${}^2D^1_{/2} - 5\,{}^4P^5_{/2}$	68414	„
2	1436,6	69609	$3\,{}^4P^5_{/2} - a^5_{/2}$	69606	„
0	1434,2	69725	$3\,{}^4F^7_{/2} - a^5_{/2}$	69723	„
0	1430,2	69920	$3\,{}^2\overline{D}^3_{/2} - \beta$	69914	„
1	1422,2	70313,6	$2\,{}^2P^3_{/2} - {}^2D^4_{/2}$	70312	„
9	1414,427	70700,0	${}^2D^1_{/2} - {}^2F^2_{/2}$	70699	Paschen
1	1367,2	73142	${}^2D^1_{/2} - 6\,{}^2\overline{D}^5_{/2}$	73146	Carroll
0	1362,4	73400	${}^2D^1_{/2} - 6\,{}^4P^5_{/2}$	73405	„
1	1334,6	74929	${}^2D^1_{/2} - 7\,{}^4F^7_{/2}$	74922	Carroll (C?)
1	1321,8	75654	${}^2D^1_{/2} - {}^2F^3_{/2}$	75653	Carroll
0	1320,4	75734	${}^2D^1_{/2} - 7\,{}^2\overline{D}^5_{/2}$	75730	„
1	1307,9	76459	${}^2D^1_{/2} - 7\,{}^4P^5_{/2}$	76476	„
1	1302,1	76799	${}^2D^1_{/2} - 8\,{}^4F^7_{/2}$	76805	„
0	1297,8	77054	$3\,{}^2\overline{D}^5_{/2} - \alpha$	77059	„
			${}^2D^1_{/2} - 6\,{}^4\overline{D}^7_{/2}$	77052	
1	1288,3	77622	${}^2D^1_{/2} - 8\,{}^2\overline{D}^5_{/2}$	77606	„
0	1279,7	78143	${}^2D^1_{/2} - 9\,{}^2\overline{D}^3_{/2}$	78146	„
			${}^2D^1_{/2} - 9\,{}^4F^7_{/2}$	78131	
1 δ	1266,1	78983	${}^2D^1_{/2} - 9\,{}^2\overline{D}^5_{/2}$	78979	„
1 δ	1264,7	79071	${}^2D^1_{/2} - 10\,{}^4F^7_{/2}$	79071	„
1	1254,0	79745	${}^2D^1_{/2} - 11\,{}^4F^7_{/2}$	79751	„
2	1251,7	79892	${}^2D^1_{/2} - 9\,{}^4P^5_{/2}$	79876	„
1	1244,7	80341	${}^2D^1_{/2} - 12\,{}^4F^7_{/2}$	80341	„
0	1237,7	80797	${}^2D^1_{/2} - 13\,{}^4F^7_{/2}$	80797	„
1	1233,9	81044	$3\,{}^2\overline{D}^3_{/2} - c^5_{/2}$	81051	„
4	1215,8	82250	$3\,{}^4P^5_{/2} - c^5_{/2}$	82258	„
2	1061,6	94197	$1\,{}^2S^1_{/2} - 4\,{}^2\overline{D}^3_{/2}$	94223	„ ?
2	1039,695	96182,1	$1\,{}^2S^1_{/2} - {}^2\overline{D}^2_{/2}$	96184	Naudé
0	975,0	102564	$1\,{}^2S^1_{/2} - 5\,{}^2\overline{D}^3_{/2}$	102597	Carroll?

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit haben McLennan, McLay und Crawford[1]) versucht, zu einer neuen Deutung des Hg II-Spektrums auf Grund der Annahme einer engen $j-j$-Koppelung zu gelangen. Wie aus den Tabellen hervorgeht, sind einige in ihrem Schema auftretende Terme in der vorliegenden Arbeit anders gedeutet worden. Die beobachteten Übergänge sprechen für diese letztere Deutung. McLennan und seine Mitarbeiter haben auch eine Anzahl von Termen, die Paschen und Naudé gegeben haben, als nicht ganz sicher verworfen. Neue Über-

[1]) J. C. McLennan, A. B. McLay u. M. F. Crawford, Proc. Roy. Soc. London (A) **134**, 41, 1931.

gänge, die diese Arbeit bringt, zeigen jedoch, daß diese Terme reell sind. Halten wir an ihnen fest, so finden wir, daß die zur Konfiguration $5d^9\,6s6p$ gehörende Gruppe vollständig identifiziert ist; für die weiteren Terme, die McLennan und seine Mitarbeiter dieser Konfiguration zugeschrieben haben, ist also kein Raum. Es bleibt nur der eine, von uns hier benutzte Weg übrig, die Extraterme als höhere Glieder von Serien zu deuten, deren Anfangsglieder zur Konfiguration $5\,d^9\,6\,s\,6\,p$ gehören. Die beobachteten Übergänge stimmen mit dieser Annahme überein.

Bei der Zuordnung von Elektronenkonfigurationen treten die folgenden Diskrepanzen zwischen Naudé und McLennan und seinen Mitarbeitern auf: die letzteren schreiben die Terme $4_{2^1/_2}$ und $5_{2^1/_2}$ ($^4D^3_{5/_2}$ und $^4D^3_{3/_2}$ nach Naudé) der Konfiguration $5\,d^9\,6\,s\,7\,s$ zu, während jener sie richtig von der Konfiguration $5\,d^9\,6\,s\,6\,d$ ableitet. Die zu $5\,d^9\,6\,s\,7\,s$ gehörenden Terme müssen der Größe nach zweiten Gliedern von Serien gleichen, für die ^2D-Terme, die zur $5\,d^9\,6\,s^2$-Konfiguration gehören, die ersten Glieder bilden. Naudé hat ^4D-Terme gegeben, die dieser Bedingung genügen und sie der Konfiguration $5\,d^9\,6\,s\,7\,s$ zugeschrieben; die entsprechenden ^2D-Terme haben Venkatesachar und der Verfasser[1]) gegeben.

Unter den von McLennan in seiner Arbeit aufgeführten Termen scheint einer — $5^0_{4^1/_2}$ — nicht reell zu sein. Er beruht nur auf einem einzigen Übergang, und die dementsprechende Linie der Wellenlänge 2339 ist schon von uns als $^2D^1_{5/_2} - {}^2\overline{D}_{3/_2}$ gedeutet worden. In der Tat ist der Term mit der inneren Quantenzahl $4^1/_2$ $^4F_{9/_2}$; er sollte mit $^4D^2_{7/_2}$ und $^4D^3_{7/_2}$ kombinieren und tiefer liegen als $^4F_{7/_2}$. Suchen wir in dem durch diese Überlegung nahegelegten Gebiet nach der Differenz $^4D^2_{7/_2} - {}^4D^3_{7/_2}$, so finden wir, daß das Paar λ gleich 1541,79 und λ gleich 2325,22 diese Differenz hat. Der hieraus abgeleitete Wert für $^4F_{9/_2}$ beträgt 83426 und befriedigt angenähert die Intervallregel:

Term	$^4F_{9/_2}$	$^4F_{7/_2}$	$^4F_{5/_2}$	$^4F_{3/_2}$
Größe	83 426	74 356	66 447	57 190
Abstand . . .	9070	7909	9257	
	$= 9 \times 1008$	$= 7 \times 1130$	$= 5 \times 1851$	

Das Bogenspektrum des Kupfers zeigt eine ähnliche Beziehung[2]).

Term	$^4F_{9/_2}$	$^4F_{7/_2}$	$^4F_{5/_2}$	$^4F_{3/_2}$
Größe	21 399,0	21 154,7	20 745,2	20 005,5
Abstand . . .	244,3	409,5	739,7	
	$= 9 \times 27,1$	$= 7 \times 58,5$	$= 5 \times 147,9$	

[1]) l. c.

[2]) L. A. Sommer, ZS. f. Phys. **39**, 711, 1926.

Die neuen Serien haben angeregte Zustände des Hg^{++}-Ions als Grenzen und folgen angenähert der modifizierten Ritzschen Formel:

$$T = A + \frac{4R}{\left[n + a + \frac{b}{n^2}\right]^2}.$$

Die Konstanten dieser Formel wurden mit Hilfe einer graphischen Methode ausgewertet. Jedes Termpaar innerhalb einer Serie lieferte einen Wert für A, nachdem a und b einmal gefunden waren. Die verschiedenen so erhaltenen Werte stimmten untereinander in einigen Fällen innerhalb $^1/_2\%$ überein, während in anderen Fällen Abweichungen von 3% vorkamen. Der Mittelwert für jede Serie ist in Tabelle 1 gegeben. Nun haben die $^4P_{5/2}$-, $^4\overline{D}_{7/2}$- und $^2\overline{D}_{5/2}$-Serien den $^3D_3$-Term des Hg III als gemeinsame Grenze, so daß der Wert für A bei allen drei derselbe sein sollte. In Wirklichkeit existiert eine Abweichung von etwa 3%. Bei den Serien $^2\overline{D}_{3/2}$ und $^4F_{7/2}$, die $^3D_2$ des Hg III als Grenze haben, liegen die Werte näher beisammen. Der Unterschied der A-Werte für die beiden Seriengruppen müßte gleich $^3D_3 - {}^3D_2$ sein, was nach McLennan, McLay und Crawford[1]) gleich 3179 cm^{-1} ist. In Wirklichkeit ist der Unterschied zwischen den beiden Mittelwerten für A gleich 32535 − 30531 = 2004. In Anbetracht der Genauigkeitsgrenzen für diese durch Extrapolation gewonnenen Werte ist die Übereinstimmung gut.

Die gewöhnlichen Dublettserien haben $^1S_0$ des Hg III als Grenze, so daß wir aus dem Mittelwert für A, der sich aus den Serien $^4P_{5/2}$, $^2\overline{D}_{5/2}$ und $^4\overline{D}_{7/2}$ ergibt, schließen können, daß $^1S_0$ um etwa 30000 cm^{-1} tiefer liegt als $^3D_3$. Da $^1S_0$ mit $^3P_1$ und $^1P_1$ kombiniert, suchen wir in dem durch diese Überlegung nahegelegten Gebiet nach der Differenz $^3P_1 - {}^1P_1$ und finden im Carrollschen Verzeichnis die folgenden Linienpaare, deren Wellenzahlen die Differenz $^3P_1 - {}^1P_1$ innerhalb der Fehlergrenzen seiner Messungen aufweisen: (1) die Wellenlängen 904,2 und 974,2, (2) 899,1 und 968,4, (3) 893,1 und 961,4, (4) 860,2 und 923,3, (5) 856,9 und 919,7, (6) 843,2 und 903,7. Es ist unmöglich, mit Sicherheit anzugeben, welches dieser Paare das richtige ist. Die Wahrscheinlichkeit neigt jedoch auf die Seite des Paares (5). Bei den Paaren (1), (2) und (6) weicht der Wert $^1S_0 - {}^3D_3$ merklich von dem oben durch Diskussion der Serien erhaltenen ab, und die Annahme der Paare (3) und (4) widerspricht der Paschenschen Zuordnung der Linien 893 und 923 zum Hg II. Eingedenk der Genauigkeitsgrenzen

[1]) J. C. McLennan, A. B. McLay u. M. F. Crawford, Trans. Roy. Soc. Canada **22**, 248, 1928.

der Carrollschen Werte können wir das Paar (5) annehmen und die Linien mit den Wellenlängen 2058,49 und 1951,48, die genau die Differenz $^3D_1 - {}^1D_2$ aufweisen und von Dejardin dem Hg III zugeschrieben wurden, als die verbotenen Übergänge $^1S_0 - {}^3D_1$ bzw. $^1S_0 - {}^1D_2$ deuten. Eine vollständigere Analyse des Hg III-Spektrums müßte hier zu einer endgültigen Entscheidung führen.

Zusammenfassung. Das erste Funkenspektrum des Quecksilbers wurde weiter untersucht und eine Anzahl neuer Terme gefunden, die die für die Konfiguration $5\,d^9\,6\,s\,6\,p$ zu erwartende Gruppe vollständig macht. Auch werden einige der Konfiguration $5\,d^9\,6\,s\,6\,d$ angehörige Terme gegeben. Ferner wird eine Anzahl von Serien des modifizierten Ritzschen Typs, wie sie Paschen zuerst im Neon entdeckt hat, identifiziert, die zu einem Hinweis auf die Lage des $^1S_0$-Terms des Hg III führen. Aus diesen Serienbeziehungen scheint hervorzugehen, daß eine Reihe von Termen, die McLennan, McLay und Crawford bei dem Versuch einer Neuzuordnung des Hg II-Spektrums auf Grund enger j—j-Koppelung deuten, in Wirklichkeit höhere Glieder solcher Serien sind.

Zum Schluß möchte ich auch an dieser Stelle meinem besten Dank an Herrn Prof. B. Venkatesachar für sein freundliches Interesse an dieser Arbeit und seine fördernde Kritik Ausdruck geben.

Bangalore, S. Idia, Department of Physics, Central College.

Einige die Quantenmechanik betreffende Erkundigungsfragen.

Von **P. Ehrenfest** in Leiden (Holland).

(Eingegangen am 16. August 1932.)

Einige Fragen und Bemerkungen betreffs: A. Die imaginäre Einheit in der Schrödingergleichung und der Transformationstheorie: — B. Die mangelnde Analogie zwischen Photon und Elektron. — C. Das Zugänglichermachen der Spinorrechnung.

Es sei gestattet, im folgenden einige Fragen zusammenzustellen, die sich in ähnlicher Weise fast jedem Dozenten aufgedrängt haben müssen, der einem interessierten und zur Kritik erzogenen Zuhörerkreis die Quantenmechanik einführend darzulegen hatte. Wohl können diese Fragen, besonders in der vorliegenden Fassung, als „sinnlos" zur Seite geschoben werden, wenn man es sich bequem machen will. Der gute Ton verlangt das sogar. Nun, dann muß eben irgendwer das Odium auf sich nehmen, sie dennoch zu stellen. Im festen Vertrauen darauf, daß es noch immer einzelne Forscher gibt, die die Kunst verstehen, „sinnlose" Fragen sinnvoll zu beantworten, und zwar in klarer, einfacher Weise.

A. Die imaginäre Einheit in der Schrödingergleichung und den Vertauschungsrelationen von Heisenberg-Born. Es ist ein großer, klar überblickbarer Komplex experimenteller Entdeckungen, der dazu führt, das elektromagnetische Feld durch *zwei reelle* Vektoren E, H darzustellen oder, wenn man will, durch den *einen komplexen* Vektor $M = H + iE$, der dann den nichtreellen Differentialgleichungen genügt:

$$\frac{1}{ic}\frac{\partial M}{\partial t} = \text{rot } M, \tag{1}$$

$$\text{div } M = i\varrho. \tag{2}$$

In Analogie dazu möchte man gut, d. h. einigermaßen axiomatisch geklärt, überblicken, warum die de Broglie-Schrödinger-Wellen mindestens *zwei reelle* Skalare erfordern oder deren bequeme Zusammenfassung in *einen komplexen* Skalar ψ. Die *weitere* Verdopplung bei der wellenmechanischen Behandlung des Spins hat Pauli ja völlig klar begründet.

Bemerkungen. 1. De Broglies und Schrödingers erste Arbeiten lassen noch ganz klar die Beschreibbarkeit durch *einen* reellen Skalar erwarten[1]). Wenn da schon gelegentlich „zur Bequemlichkeit" ein kom-

[1]) L. de Broglie, Wellenmechanik, S. 64, 65. Leipzig 1929. E. Schrödinger, Abhandlungen zur Wellenmechanik, S. 25. Leipzig, Barth, 1927.

plexer Zeitfaktor eingeführt wird, um eine Sinuswelle zu behandeln, so wird doch ausdrücklich betont, daß am Schluß der Rechnung der Realteil genommen werden soll[1]). Später ist das natürlich nicht mehr möglich, sobald die linke Seite der Schrödingergleichung endgültig ihren imaginären Koeffizienten bekommen hat[2]). Das Nachsuchen, wie verschiedene Autoren später in mehr lehrbuchmäßigen Darstellungen diesen Punkt behandelt haben, bringt keine Hilfe[3]).

2. Im Hinblick auf die Rolle der imaginären Einheit in den Vertauschungsrelationen und in der ganzen Transformationstheorie wäre erfreulich, klar überblicken zu können, inwieweit schon in der alten Bohrschen Formulierung des Korrespondenzprinzips der Übergang von reellen Fourierreihen zu den komplexen Exponentialreihen mehr bedeutete als eine bloße Vereinfachung des Schreibens.

B. Grenzen der Analogie zwischen Photonen und Elektronen. Im Falle streng monochromatischer Lichtwellen liefert das E, H-Feld für die verschiedenen Stellen eines Interferenzfeldes direkt die relativen Wahrscheinlichkeiten für die Anwesenheit eines Photons, denn die „Anzahl" der Photonen unterscheidet sich von der durch sie getragenen Energie nur um den hier festliegenden Faktor $h\nu$. Sobald es sich aber um ein nichtmonochromatisches Strahlungsfeld handelt, geht dieser eindeutige Zusammenhang zwischen den *lokalen* E, H-Werten und der *lokalen* Wahrscheinlichkeit für die Anwesenheit eines Photons verloren. Es ist dann erst noch ergänzend eine Fourieranalyse des E, H-Feldes nötig, also eine wesentlich nichtlokale Integrationsoperation. Es ist das ein Beispiel für eine schon unangenehme, aber immerhin noch bescheidene Analogiestörung:

Für eine *materielle Partikel* bestimmen die den Differentialgleichungen genügenden ψ-Werte direkt die lokalen Wahrscheinlichkeitsdichten für die Anwesenheit der Partikel. Hingegen ist dies *nicht* der Fall für die den Maxwellschen Gleichungen genügenden $H + iE$-Felder bezüglich des *Photons*.

Die Analogiestörung ist aber im Grunde natürlich eine viel tiefere: Die klassischen Maxwellgleichungen repräsentieren ja eine echte Feldtheorie innerhalb des vierdimensionalen x, y, z, t-Kontinuums. In der ursprünglichen Konzeption von de Broglie schienen sich auch die „Materiewellen"

[1]) E. Schrödinger, l. c. S. 57, Fußnote 1.

[2]) E. Schrödinger, l. c. S. 141, 142 und 169.

[3]) Z. B. A. Sommerfeld, Wellenmechanischer Ergänzungsband S. 8 und 46. H. Weyl, S. 44, J. Frenkel, S. 60. — Ja selbst W. Pauli (Müller-Pouillet, Bd. II. S. 1820, 1821) scheint es hier vermeiden zu wollen, „schlafende Hunde wach zu machen"!

in eine vierdimensionale Feldtheorie fügen zu wollen, für die dann auch die einfachen Typen von Interferenzexperimenten als klare Bestätigungen hätten gelten können. Der Glaube an die Möglichkeit einer solchen Feldtheorie ist uns aber (vorläufig?!) geraubt, seit Schrödinger bei der Wechselwirkung zwischen n Elektronen schon die Ausbreitung einer ψ-Funktion in einem 3 n-dimensionalen „Konfigurationsraum" zu Hilfe nehmen mußte und alle bisherigen Versuche, irgendwie zum vierdimensionalen Kontinuum heimzukehren, gescheitert sind[1]).

Es ergibt sich so die Frage: Wie soll man bei der *Einführung* in die Quantenmechanik die „Analogien zwischen Photon und Elektron" behandeln, da man sich bei dem gegenwärtigen Zustand der Quantenmechanik doch keinesfalls den Luxus erlauben kann, diese heuristisch so enorm verdienstlichen Vergleiche ganz einfach zu ignorieren?

Bemerkungen. 1. Der aus dem Laplace-Operator Δ abgeleitete lineare Operator $\sqrt{\Delta}$, den Landau und Peierls[2]) als Hilfsmittel für ihre Behandlung der Photonen eingeführt haben, ist natürlich kein Differentialoperator, sondern ein Integraloperator, also wesentlich *nichtlokal*[3]). Wenn diese Autoren also dem Schrödingerschen ψ, ψ^* nicht mehr $H + iE$, $H - iE$, sondern ihr F, F^* gegenüberstellen, so tut man gut, sorgfältig im Auge zu behalten, daß die Schrödingersche Größe seiner *Differential*gleichung genügt, das Landau-Peierlsche F dagegen der (verführerisch eleganten!) *Integral*gleichung:

$$\frac{1}{c}\dot{F} = -\sqrt{\Delta}F. \tag{3}$$

Und nun das Peierls-Landausche Selbstbekenntnis: „Man kann jedoch nicht etwa $F^* \frac{1}{\sqrt{\Delta}} F$ als Wahrscheinlichkeitsdichte definieren,

---

[1]) Man gewöhnt sich, den tiefen Konflikt zu vergessen, der hier mit einer unserer fundamentalsten physikalischen Überzeugungen vorliegt; nämlich mit der Überzeugung, daß die Weltmaschine ein direktes, *primäres* Zusammenspiel nur zwischen solchen Zustandsgrößen herstellt, die infinitesimal benachbarten $t\,x\,y\,z$-Punkten zugehören. Die Schrödingersche Differentialgleichung für zwei Elektronen verlangt dagegen ein Zusammenspiel der ψ-Werte in einem infinitesimalen Gebiet des $t\,x_1\,y_1\,z_1\,x_2\,y_2\,z_2$-Kontinuums, in welchem

$$\sqrt{(x_2-x_1)^2+(y_2-y_1)^2+(z_2-z_1)^2}$$

beliebig viele Kilometer lang sein kann. Wir sollten uns immer wieder daran erinnern, eine wie *unheimliche Fernwirkungstheorie* also die Schrödingersche Wellentheorie ist, um unser Heimweh nach einer vierdimensionalen *Nahwirkungstheorie* wach zu halten! Gewisse, durch Einstein ersonnene, aber nie im Druck publizierte Gedankenexperimente sind hierfür sehr geeignet.

[2]) L. Landau und H. Peierls, ZS. f. Phys. **62**, 188, 1930.

[3]) Siehe l. c. Gleichung (4).

denn diese Größe ist nicht positiv definit." Als ob von ihr nichts Übleres zu erzählen wäre! Falls ich recht verstehe, haben spätere daran anschließende Arbeiten in der hier angedeuteten Frage keine Veränderungen gebracht[1]).

2. Man möchte klar überblicken, was es bedeutet, daß man nur $\psi\psi^*$ messen kann und nicht ψ selber, während man im elektromagnetischen Feld außer $^1/_2(E^2+H^2)$ auch E und H selber messen kann. Handelt es sich hier um eine Asymmetrie, von der man zu erwarten hat, daß sie auch dann noch bestehen bleiben wird, wenn man die *reziproke* Wechselwirkung zwischen „Materie" und „elektromagnetischem Feld" besser als derzeit in der Theorie wird darstellen können?

3. All die virtuosen Abhandlungen über die Analogien zwischen den Maxwellschen Gleichungen einerseits und speziell den Diracgleichungen andererseits haben, wenn ich richtig sehe, absolut nichts ergeben.

C. Bequemeres Zugänglichmachen der „Spinorenrechnung". Der reiche Vorrat von Analogien zwischen anschaulich sehr verschiedenen Vektoren und Vektorfeldern hat der Entwicklung der Mechanik und Physik immer wieder sehr geholfen. Der relativ viel geringere Vorrat von Analogien im Gebiet der Tensoren vom zweiten oder gar höheren Rang bedeutete in den Jahren zwischen 1900 und 1905 eine große Hemmung bei physikalischen Überlegungen. Man wird bei der Durchsicht von Abrahams Artikel in der mathematischen Encyklopädie IV, 14, 1900 lebendig daran erinnert! Ja selbst in Minkowskis berühmter Behandlung der speziellen Relativitätstheorie (1908) läßt die Bezeichnung des antisymmetrischen Feldtensors zweiten Ranges als „Raum-Zeit-Vektor zweiter Art" noch etwas davon fühlen. Nur erst Voigts „Lehrbuch der Kristallphysik" (1910) und besonders Einsteins Darstellung des absoluten Tensorkalküls in „Formalen Grundlagen der allgemeinen Relativitätstheorie" (1914) markieren so ungefähr das Aufhören dieser Hemmung für die Physiker, was die *Tensoren* betrifft.

Aber nun die *Spinoren*?! Die Physiker, die die Skizze kennen, die van der Waerden[2]) hauptsächlich im Anschluß an Weyl (Gruppentheorie und Quantenmechanik) gab[3]), werden für diese Skizze sicher sehr aufrichtig dankbar sein. Aber noch immer fehlt ein *dünnes Büchlein*, aus dem man *gemütlich* die Spinorrechnung mit der Tensorrechnung vereinigt lernen könnte.

---

[1]) Siehe z. B. J. Solomon, Ann. de phys. **16**, 411, 1931.

[2]) Gött. Nachr. 1929, S. 100.

[3]) Siehe auch B. van der Waerden, Gruppentheoretische Methode in der Quantenmechanik, S. 82. Berlin, Julius Springer, 1932. O. Laporte u. C. Uhlenbeck, Phys. Rev. **37**, 1380, 1931.

Bemerkungen. 1. Es bleibt doch komisch, daß den Physikern nach 20 Jahren spezieller und 10 Jahren allgemeiner Relativitätstheorie nur erst aus Paulis Arbeit über die Wellenmechanik des Spinelektrons und der daran anschließenden Arbeit von Dirac die unheimliche Kunde kam, daß der isotrope Raum und die Einstein-Minkowski-Welt außer durch Tensoren auch noch durch das mysteriöse Geschlecht der Spinoren bevölkert werden kann. Nicht nur all das Geschreibe über die angebliche „Maxwellisierbarkeit" der Diracgleichungen wurde durch den ersten Schreck darüber ausgelöst, sondern auch die allzu tiefsinnige Verwendung des Spinelektrons als „Kreiselkompaß für Einsteinschen Fernparallelismus", mit der dann erst Fock[1]) aufräumte, indem er mit der nötigen Sorgfalt den Rechenapparat der Parallelübertragung von den Tensoren *richtig* auf die Spinoren ausbreitete.

2. Könnte sich nicht jemand, der diese Materie wirklich beherrscht, herablassen, in einer auch uns älteren Physikern lesbaren Form darzustellen, was für die Gruppe der *reellen Drehungen* in beliebig vieldimensionalen Räumen bekannt ist[2]): bezüglich der Topologie der Gruppe, ihren zweideutigen irreduziblen Darstellungen und den zu ihnen gehörigen spinorähnlichen Größen, insbesondere natürlich für die reelle Drehgruppe des *vier*dimensionalen Raumes? (Zusammenhang zwischen Tensoren und Quasispinoren in diesem Falle.) Eine klare, ungelehrte Übersicht über die Resultate wäre schon sehr erwünscht, selbst wenn von den Beweismethoden nur eine Andeutung gegeben würde!

3. Könnte nicht durch eine kompetente Diskussion geklärt werden, inwieweit Weyls Vermutung (Gruppentheorie und Quantenmechanik, S. 142) richtig ist, daß in der Physik nur solche Tensoren eine fundamentale Rolle spielen, deren Komponenten sich gemäß *irreduziblen* Darstellungen der Dreh- bzw. Lorentzgruppe transformieren?. (Der Energie-Spannungstensor eines Diracelektrons liefert, wie ich von Uhlenbeck höre, ein Gegenbeispiel.) Akzeptiert man Weyls Vermutung, so wird man wünschen, daß jenes „dünne Büchlein über Spinor- und Tensorrechnung" sich danach richtet.

4. Wäre es möglich, daß bei der Klassifikation von linear-homogenen Erscheinungszusammenhängen in Kristallen neben den Tensoren (siehe Voigts oben zitiertes Buch) auch noch Spinoren eine Rolle spielen könnten?

---

[1]) ZS. f. Phys. **57**, 261, 1929.

[2]) Siehe H. Weyl, Math. ZS. **23**, 270, 1925; **24**, 328, 377, 789, 1926.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Graz, Nr. 83.)

Eine einfache Methode zur Bestimmung des ersten Piezomoduls von Quarz aus Messungen am Quarzresonator.

Von **Angelika Székely** in Graz.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 8. August 1932.)

In einem Quarzresonator tritt bei Schwingungen, deren Frequenz nahe der Eigenfrequenz des Quarzstabes liegt, eine Änderung der Kapazität und des Leitwertes des Kondensators ein. Der Betrag dieser Änderungen kann durch eine einfache Auswertung der Resonanzkurve des Quarzresonators bestimmt werden; das ermöglicht die Messung des ersten Piezomoduls und der Dämpfung des Quarzstabes.

In einer Arbeit von M. v. Laue, „Piezoelektrisch erzwungene Schwingungen von Quarzstäben", aus dem Jahre 1925[1]) wurde zum ersten Male darauf hingewiesen, daß Beobachtungen an einem Quarzkondensator zur Messung des ersten Piezomoduls d_{11} von Quarz (Konstantenbenennung nach Voigt) herangezogen werden können. Die Methoden, die Laue vorschlägt, sind aber bisher nicht zu Messungen verwendet worden, vielleicht, weil sie nicht ohne weiteres eine Auswertung der üblichen Experimente an Quarzkondensatoren ermöglichen. Es soll daher in der vorliegenden Arbeit eine anschauliche Interpretation der Laueschen Formel für die Ladung eines schwingenden Quarzstabes gegeben werden, woraus eine einfache Auswertung der bekannten Beobachtungen an einem Quarzresonator, d. h. einem Resonanzkreis, dessen Kapazität ein Kondensator mit Quarzdielektrikum parallel liegt, folgt. Diese Interpretation leistet insofern mehr als die von Laue gegebene, da sie nicht nur die Einwirkung der Quarzschwingungen auf die scheinbare Kapazität des Schwingungskreises, sondern auch den dämpfenden Einfluß dieser Schwingungen erkennen läßt.

Liegt eine Wechselspannung

$$v = v_0 \cos \nu t$$

an den einem Quarzstab der Orientierung I[2]) (Stabachse normal auf elektrische und optische Achse) dicht anliegenden Belegungen und ist durch

---

[1]) M. v. Laue, ZS. f. Phys. **34**, 347, 1925; ZS. f. Krist. **63**, 312, 1926.

[2]) Vgl. zur Bezeichnungsweise E. Giebe u. A. Scheibe, Ann. d. Phys. **9**, 93, 1931.

Kurzschließen dieser Belegungen dafür gesorgt, daß die darauf durch Schwingungen des Stabes induzierten Ladungen e abströmen, so gilt für Perioden des Wechselfeldes, die sich nur wenig von der Periode der longitudinalen Grundschwingung des Quarzstabes unterscheiden, nach den Überlegungen Laues folgende Formel für e:

$$e = \frac{Z}{X} \frac{4 d_{11}^2}{\pi s_{11} \sqrt{\mu s_{11}}} \frac{1}{\sqrt{(\nu_0 - \nu)^2 + b^2}} v_0 \cos(\nu t - \overline{\psi + \chi}). \qquad (1)$$

Darin bedeutet X die halbe Dicke in Richtung des elektrischen Feldes, Z die halbe Dicke in Richtung der optischen Achse, μ die Dichte, s_{11} den Elastizitätsmodul in der Voigtschen Bezeichnungsweise,

$$\nu_0 = \frac{\pi}{2 Y \sqrt{\mu s_{11}}}$$

die Frequenz der longitudinalen Grundschwingung des Stabes von der Länge $2Y$, b die Dämpfungskonstante (Abklingen der freien Schwingung nach e^{-bt}); ferner ist

$$\operatorname{tg} \chi = \frac{b}{\nu_0 - \nu} \quad \text{und} \quad \operatorname{tg} \psi = a$$

eine Größe, für die nach Laue die „Reibungskopplung zwischen erregender Kraft und erregter Schwingung" maßgebend ist[1]).

Es entsteht also unter dem Einfluß der Wechselspannung in dem die Belegungen verbindenden Leiter ein Strom vom Wert

$$\frac{de}{dt} = -\frac{Z}{X} \frac{4 d_{11}^2}{\pi s_{11} \sqrt{\mu s_{11}}} \frac{1}{\sqrt{(\nu_0 - \nu)^2 + b^2}} \nu v_0 \sin(\nu t - \overline{\psi + \chi});$$

er hat dieselbe Periode wie die Wechselspannung, ist aber um den Winkel $\psi + \chi$ gegen sie phasenverschoben. Das legt den Gedanken nahe, den Strom in zwei Teile zu zerlegen, einen der Spannung phasengleichen und einen, der gegen sie um 90° phasenverschoben ist; man kann schreiben:

$$\frac{de}{dt} = \frac{Z}{X} \frac{4 d_{11}^2}{\pi s_{11} \sqrt{\mu s_{11}}} \frac{1}{\sqrt{(\nu_0 - \nu)^2 + b^2}} [-\nu v_0 \cos(\nu t - 90) \cos(\psi + \chi) + \nu v_0 \cos \nu t \sin(\psi + \chi)]. \qquad (2)$$

Rechnet man die Ausdrücke $\cos(\psi + \chi)$ und $\sin(\psi + \chi)$ aus und führt die Abkürzungen ein:

$$\Delta C = A \frac{Z}{X} \frac{(\nu_0 - \nu) - ab}{(\nu_0 - \nu)^2 + b^2} \quad \text{und} \quad \frac{1}{R} = A \frac{Z}{X} \nu \frac{a(\nu_0 - \nu) + b}{(\nu_0 - \nu)^2 + b^2}, \qquad (3)$$

[1]) Nach M. v. Laue l. c. gilt:

$$b = \frac{1}{2} \beta \frac{\nu_0^2}{s_{11}}, \quad a = \frac{\nu_0}{d_{11}} (\alpha + e_{11} \beta);$$

α und β sind konstante Koeffizienten im Ausdruck für die Reibungsarbeit, e_{11} ist die erste piezoelektrische Konstante.

worin

$$A = \frac{4 d_{11}^2}{\pi s_{11} \sqrt{\mu s_{11}}} \frac{1}{\sqrt{1 + a^2}}$$

bedeutet, so kann man schreiben

$$\frac{de}{dt} = \Delta C \frac{dv}{dt} + \frac{1}{R} v.$$

Der gesamte Strom, der im schwingenden Quarz fließt, ist daher, wenn C die Kapazität des Quarzkondensators bezeichnet,

$$i = (C + \Delta C) \frac{dv}{dt} + \frac{1}{R} v.$$

Wenn der Quarzstab schwingt (in der Nähe der Resonanz), ändert sich also der Strom in ihm genau so wie bei einer Änderung der Kapazität und des Leitwertes des Kondensators. Die Wirkung eines schwingenden Quarzstabes auf einen Resonanzkreis, dessen Kapazität er parallel liegt, ist dieselbe wie die eines parallel geschalteten Zusatzkondensators mit der Kapazität ΔC und dem Verlustwiderstand vom Betrag R. Ein Quarzresonator kann daher durch das in Fig. 1 gegebene Schema dargestellt werden. Darin bedeutet L die Selbstinduktion, C_0 die Kapazität eines Resonanzkreises, C die Kapazität des Quarzkondensators, ΔC dessen scheinbare Kapazitätsänderung und R dessen scheinbaren Widerstand beim Schwingen des Quarzstabes.

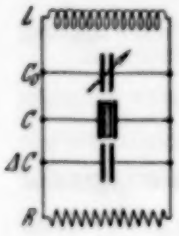


Fig. 1.

Die Formeln (3) können in eine einfachere Gestalt gebracht werden, da die Messungen von B. Nussbaumer[1]) zeigen, daß die Beobachtungen völlig mit der Annahme verträglich sind, daß die Konstante a verschwindet. Man erhält unter dieser Bedingung die Formeln

$$\left.\begin{aligned} \Delta C &= A \frac{Z}{X} \frac{\nu_0 - \nu}{(\nu_0 - \nu)^2 + b^2} \\ \text{und} \\ \frac{1}{R} &= A \frac{Z}{X} \nu \frac{b}{(\nu_0 - \nu)^2 + b^2} \\ \text{mit} \\ A &= \frac{4 d_{11}^2}{\pi s_{11} \sqrt{\mu s_{11}}}. \end{aligned}\right\} \quad (3')$$

Die Werte von ΔC und R hängen, wie man sieht, davon ab, wie weit sich die erregende Frequenz ν des Wechselfeldes von der Eigenfrequenz ν_0

[1]) B. Nussbaumer, ZS. f. Phys., im Druck.

des Stabes unterscheidet. Bei einigermaßen großem Wert von $\nu_0 - \nu$ wird $R = \infty$ und $\Delta C = 0$; an der Resonanzstelle ($\nu = \nu_0$) gilt

$$\frac{1}{R} = A \frac{Z}{X} \nu_0 \frac{1}{b},$$

ferner $\Delta C = 0$; diese Größe wechselt an der Stelle $\nu = \nu_0$ ihr Vorzeichen; für Frequenzen, die höher als ν_0 sind, bewirkt das Schwingen des Quarzes eine scheinbare Kapazitätsverminderung, für niedrigere Frequenzen eine Vermehrung.

Wird der Quarzresonator durch die Spannung $v_0 \cos \nu t$, die auf die Spule induziert wird und die daher an den Belegungen des Quarzkondensators liegt, erregt, so gilt für die Amplitude des Stromes in der Spule (man vergleiche die Ersatzschaltung Fig. 1)

$$i_0 = \frac{v_0}{\sqrt{\left(\varrho + \frac{R}{1 + R^2 \nu^2 C'^2}\right)^2 + \left(\nu L - \frac{1}{\nu C'} \frac{R^2 \nu^2 C'^2}{1 + R^2 \nu^2 C'^2}\right)^2}},$$

wenn zur Abkürzung $C' = C_0 + C + \Delta C$ gesetzt wird und ϱ den Dämpfungswiderstand der Spule bedeutet. Da stets $R^2 \nu^2 C'^2 \gg 1$ gemacht werden kann, nimmt der Ausdruck für i_0 die einfache Form an:

$$i_0 = \frac{v_0}{\sqrt{\left(\varrho + \frac{1}{\nu^2 C'^2} \cdot \frac{1}{R}\right)^2 + \left(\nu L - \frac{1}{\nu C'}\right)^2}}.$$

Wird durch Variation von C_0 auf Strommaximum eingestellt, so heißt das, daß $\nu L = \frac{1}{\nu C'}$ gemacht wird, es gilt dann

$$i_0 = \frac{v_0}{\varrho + \frac{1}{\nu^2 C'^2} \cdot \frac{1}{R}}. \tag{4}$$

Das Schwingen des Quarzes hat also dieselbe Wirkung wie ein Zusatzwiderstand im Resonanzkreis vom Betrag $\frac{1}{\nu^2 C'^2} \cdot \frac{1}{R}$. Die Bedingung für Strommaximum $\nu L = \frac{1}{\nu C'}$ bedeutet, da L unverändert bleibt und für ν genügend genau ν_0 gesetzt werden kann, daß $C' = C_0 + C + \Delta C$ konstant gehalten wird, d. h. es muß der variable Kondensator C_0 um den Betrag $-\Delta C$ verstellt werden. Die Ablesung am Drehplattenkondensator C_0 gibt also ohne weiteres die scheinbare Kapazitätsänderung. Den Strom i_0

vergleicht man zweckmäßig mit jenem Strom J_0, der fließen würde, wenn der Quarz am Schwingen gehindert wäre. Es ist $J_0 = v_0/\varrho$, daher

$$\left(\frac{J_0}{i_0} - 1\right) = \frac{1}{\nu^2 C'^2}\frac{1}{R\varrho} \quad \text{oder} \quad \frac{1}{R} = \varrho\,\nu^2 C'^2\left(\frac{J_0}{i_0} - 1\right).$$

Die Aufnahme der Resonanzkurve liefert also die Werte von ΔC und R für verschiedene $\nu_0 - \nu$. Beschränkt man sich auf solche Werte von $\nu_0 - \nu$, für die $(\nu_0 - \nu)^2 \gg b^2$ ist, so gelten nach den Formeln (3') die einfachen Beziehungen:

$$\Delta C = A\frac{Z}{X}\frac{1}{\nu_0 - \nu} \quad \text{und} \quad \frac{1}{R} = Ab\,\nu_0\frac{Z}{X}\frac{1}{(\nu_0 - \nu)^2}$$
$$= \varrho\,\nu_0^2 C'^2\left(\frac{J_0}{i_0} - 1\right),$$

aus denen

$$A = \frac{X}{Z}\Delta C\,(\nu_0 - \nu) \quad \text{und} \quad Ab = \frac{X}{Z}\varrho\,\nu_0 C'^2\left(\frac{J_0}{i_0} - 1\right)(\nu_0 - \nu)^2 \quad (5)$$

folgt. Die erste dieser Formeln liefert, unabhängig von dem jeweiligen Wert der Dämpfung die Konstante A, aus der sich unmittelbar der Piezomodul d_{11} ergibt:

$$d_{11} = \sqrt{\frac{A\pi s_{11}\sqrt{\mu s_{11}}}{4}}.$$

Wird in diesem Ausdruck für s_{11} der von E. Giebe und A. Scheibe[1]) für eine große Zahl von Quarzstäben aus deren Eigenfrequenzen abgeleitete Wert $s_{11} = 1{,}266 \cdot 10^{-12}$ cm²/dyn und für μ der Wert 2,65 g/cm³ eingesetzt, so erhält man

$$d_{11} = \sqrt{A} \cdot 1{,}350 \cdot 10^{-9}\ Ces/dyn.$$

Die Genauigkeit des numerischen Faktors dürfte etwa $3^0/_{00}$ betragen. Die zweite Formel gibt nach Einsetzen des Wertes von A die Dämpfungskonstante b. Messungen, die von Nussbaumer nach der auseinandergesetzten Methode durchgeführt wurden, ergaben befriedigende Resultate.

Die von einer russischen Schule[2]) vorgenommenen Messungen von d_{11} auf Grund von Beobachtungen am Quarzresonator scheinen mir wesentlich komplizierter zu sein. Auch verwenden sie teils die Resultate von Laue, teils die einer später entwickelten Theorie von P. Vigoureux[3]), ohne den Nachweis zu führen, daß beide Theorien in den Endresultaten zur Überein-

[1]) l. c.

[2]) A. Andreeff, V. Fréedericksz u. I. Kazarnowsky, ZS. f. Phys. **54**, 477, 1929.; J. Kobzarew, Journ. appl. Phys. **6**, 17, 1929 (russisch); V. Fréedericksz u. G. Michailow, ZS. f. Phys. **76**, 328, 1932.

[3]) P. Vigoureux, Phil. Mag. **6**, 1140, 1928.

stimmung gebracht werden können. Ich will im folgenden noch zeigen, wie man diesen Nachweis erbringen kann. Vigoureux berechnet das von W. G. Cady[1]) vorgeschlagene und von D. W. Dye[2]) an einem großen Beobachtungsmaterial erprobte Ersatzschema für den Quarzresonator, wonach eine Reihenschaltung eines Widerstandes S, einer Kapazität K und einer Selbstinduktion N die Wirkung des Schwingens des Quarzes ersetzen soll, der Quarzresonator also durch das Schema der Fig. 2 dargestellt wird. Man kann versuchen, die beiden Ersatzschemata ineinander überzuführen, indem man die Scheinwiderstände einerseits der Parallelschaltung ΔC, R, andererseits der Serienschaltung S, K, N gleichsetzt. Das führt zu den Bedingungen

Fig. 2.

$$S = \frac{\frac{1}{R}}{\left(\frac{1}{R}\right)^2 + \nu^2 \Delta C^2} \quad \text{und} \quad \nu N - \frac{1}{\nu K} = \frac{-\nu \Delta C}{\left(\frac{1}{R}\right)^2 + \nu^2 \Delta C^2}.$$

Führt man darin die aus dem Laueschen Ansatz bei Nullsetzen von a folgenden Werte (3′) ein, so gelingt es, für S, N, K Werte zu erhalten, die von der Frequenz nicht abhängen. Es ergibt sich

$$S = \frac{b}{\nu_0} \frac{X}{Z} \frac{1}{A}\ ^3) \quad \text{und} \quad \nu N - \frac{1}{\nu K} = -\frac{\nu_0 - \nu}{\nu} \frac{X}{Z} \frac{1}{A};$$

in dem letzten Ausdruck gelingt eine Trennung von N und K durch Multiplikation mit dem Verhältnis $\frac{\nu_0 + \nu}{2\nu}$, das in der Nähe der Resonanz unbedenklich gleich 1 gesetzt werden kann. Man erhält

$$\nu N - \frac{1}{\nu K} = -\frac{\nu_0^2 - \nu^2}{2\nu\nu_0} \frac{\chi}{Z} \cdot \frac{1}{A},$$

also

$$N = \frac{1}{\nu_0} \frac{X}{Z} \cdot \frac{1}{2A} \quad \text{und} \quad \frac{1}{K} = \nu_0 \frac{X}{Z} \frac{1}{2A}.$$

Mit diesem Resultat kann man die Formeln, die Vigoureux für die Ersatzgrößen N, K, S abgeleitet hat, vergleichen. Man findet, indem man die Reibungskonstante Q von Vigoureux mit der von Laue eingeführten gleichsetzt[4]), völlige Übereinstimmung. Vigoureux gibt auch die Formeln

---

[1]) W. G. Cady, Proc. Inst. Rad. Eng. **10**, 83, 1922.
[2]) D. W. Dye, Proc. Phys. Soc. London **38**, 399, 1926.
[3]) In diesem Ausdruck ist ν_0 an Stelle von ν geschrieben.
[4]) $Q = \frac{\beta}{\mu s_{11}^2}$

für die Orientierung II des Quarzstabes (Stabachse in Richtung der elektrischen Achse), die man auch nach dem Laueschen Gedankengang leicht ableiten kann. Der Vollständigkeit halber seien die Endformeln auch für diese Orientierung hier angegeben:

$$\Delta C = A\frac{ZY}{X^2}\frac{\nu_0-\nu}{(\nu_0-\nu)^2+b^2},\quad \frac{1}{R} = A\frac{ZY}{X^2}\nu\frac{b}{(\nu_0-\nu)^2+b^2},$$

$$N = \frac{1}{\nu_0}\frac{X^2}{YZ}\frac{1}{2A},\quad \frac{1}{K} = \nu_0\frac{X^2}{YZ}\frac{1}{2A},\quad S = \frac{b}{\nu_0}\frac{X^2}{YZ}\cdot\frac{1}{A}.$$

Da Dye für drei Quarzstäbe der Orientierung I die numerischen Werte der Ersatzgrößen N, K, S angibt, kann man auf Grund der obigen Formeln die Piezomoduln dieser Stäbe berechnen. Benutzt man z. B. die von Dye auf S. 405 der zitierten Arbeit für einen 7 cm langen Quarzstab angegebenen Werte $2X = 0{,}15$ cm, $2Z = 0{,}6$ cm, $\nu_0 = 2{,}75 \cdot 10^5\ \mathrm{sec}^{-1}$, $K = 0{,}08\ \mu\mu$F, $N = 160$ Henry, so errechnet man für A 2470 bzw. 2550, im Mittel 2510, also $d_{11} = 6{,}78 \cdot 10^{-8}$ Ces/Dyn; aus den Angaben auf S. 420 und 421 für zwei Stäbe von 6,22 cm Länge ($2X = 0{,}15$ cm, $2Z = 0{,}75$ cm, $\nu_0 = 2{,}77 \cdot 10^5\ \mathrm{sec}^{-1}$, $K = 0{,}087$ bzw. $0{,}059\ \mu\mu$F) rechnet man $A = 2170$ bzw. 1480, woraus $d_{11} = 6{,}30 \cdot 10^{-8}$ bzw. $5{,}20 \cdot 10^{-8}$ folgt. In der Arbeit von Nussbaumer[1]) werden diese Werte von d_{11} mit den neuen Bestimmungen sowie mit den eingangs erwähnten russischen Messungen verglichen.

Liest man nach, durch welch mühsame Messungen Dye zur Kenntnis der Größen N, K, S für seine Stäbe gelangte, so wird man wohl ohne weiteres der von mir vorgeschlagenen Methode den Vorzug geben.

Zusammenfassung. Die Rückwirkung eines Quarzkondensators, dessen Quarzstab piezoelektrisch in erzwungene Longitudinalschwingungen versetzt wird, auf einen parallel liegenden Resonanzkreis kann zweckmäßig als Kapazitätsänderung und Leitwertsänderung des Kondensators gedeutet werden. Die Theorien von Laue und Vigoureux führen zu denselben Formeln für die Kapazitätsänderung und den Leitwert. Es wird eine einfache Auswertung der Resonanzkurve eines Quarzresonators beschrieben, die zur numerischen Bestimmung dieser Größen und damit zur Messung des ersten Piezomoduls und gleichzeitig der Dämpfung führt.

[1]) l. c.

Der sichtbare Teil des Nordlichtspektrums.

Kurze Mitteilung über neuere Ergebnisse.

Von **L. Vegard** in Oslo.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 27. August 1932.)

§ 1. Bau eines neuen Spektrographen auf Grundlage gewonnener Erfahrungen. Bei den Untersuchungen des Nordlichtspektrums, die während der Jahre 1922 bis 1926 in Tromsö unter meiner Leitung ausgeführt wurden, benutzten wir für den sichtbaren Teil hauptsächlich zwei Typen von Glasspektrographen: einen kleinen Typus mit Rutherfordprisma und mit Kameraobjektiv vom Öffnungsverhältnis 1 : 2, und einen größeren Typus mit Kameralinse von effektiver Öffnung 7,5 cm und Brennweite 40 cm, welcher mit einem Rutherfordprisma entsprechender Größe versehen war[1]).

Mit dem kleinen lichtstarken Spektrographen haben wir eine recht große Zahl von schwachen Linien bekommen, die wir aber — selbst mit sehr langer Exposition — nicht auf den Platten des großen Spektrographen beobachten konnten.

Um eine genauere Wellenlängenbestimmung der schwächeren Linien zu ermöglichen, habe ich in Verbindung mit dem Bau des neuen Nordlichtobservatoriums in Tromsö einen neuen großen Glasspektrographen anfertigen lassen. Dies Instrument wurde mit zwei 60°-Prismen versehen. Es hat eine effektive Öffnung von 10 cm und eine Lichtstärke, welche dem Öffnungsverhältnis 1 : 2,5 der Kameralinse entspricht. Die Optik wurde von Zeiss geliefert. Die mechanischen Teile wurden im hiesigen Institut unter meiner Leitung von Mechanikermeister H. Jörgensen ausgeführt. Eine eingehende Beschreibung wird in einer vollständigeren Veröffentlichung gegeben werden. Das Instrument wurde in einem Kasten untergebracht, wo die Temperatur durch automatische Regulierung auf einer bestimmten Höhe gehalten werden konnte.

Tabelle 1.

λ	$\frac{d\lambda}{ds}$ Å/mm
6000	270
5000	160
4000	80

[1]) Eine genauere Beschreibung dieser Instrumente und der während des erwähnten Zeitraumes erreichten Ergebnisse wird in einer Abhandlung gegeben, welche bald in Geophys. Publikationen erscheinen wird.

Die Dispersion des Spektrographen ($d\lambda/ds$) auf der Originalplatte geht aus der Tabelle 1 hervor.

§ 2. Aufnahmen mit dem neuen Spektrographen. Den fertigen Apparat konnte ich im Sommer 1930 nach dem Tromsöobservatorium mitbringen.

Die Aufnahmen wurden von dem Observatorium unter Leitung von Herrn Cand. real. L. Harang besorgt.

Unter Verwendung von Sonja E-Platten wurde mit diesem Instrument am 25. Dezember 1930 während 2 Stunden auf Nordlicht exponiert.

Das Spektrogramm zeigte außer den stärksten Linien auch eine beträchtliche Zahl der recht schwachen Linien. Drei von diesen waren früher nicht entdeckt.

Für die Wellenlänge dieser sehr schwachen neuen Linien ergab sich:

4319,9, 4218,0, 4168,9 A.

Es schien deshalb sehr aussichtsvoll, mit diesem Instrument sowohl die roten als die schwachen grünen Linien zu erhalten.

Zuerst wurde unsere Aufmerksamkeit auf die roten Linien gerichtet. Eine zweistündige Exposition eines Nordlichtes am 10. Oktober 1930 auf einer rotempfindlichen Platte Panchromatic E ergab keine roten Linien.

Nun wissen wir, daß die relative Intensität des roten Teiles des Nordlichtspektrums großen Schwankungen unterworfen ist; dies negative Ergebnis beruht teilweise darauf, daß das betreffende Nordlicht sehr arm an rotem Licht war. Meine früheren Spektraluntersuchungen haben jedoch gezeigt, daß einige rote Linien, obwohl schwach, doch immer vorhanden sind.

Beobachtungen aus den Jahren 1922 bis 1926 deuten darauf, *daß die durchschnittliche relative Intensität des roten Teiles des Nordlichtspektrums der Sonnenfleckenhäufigkeit parallel geht.*

Es war also im vorigen Winter keine große durchschnittliche Rotintensität zu erwarten, und wir sind deshalb dazu übergegangen, eine sehr lange Expositionszeit zu verwenden.

Eine photographische Platte (Ilford Panchromatic, soft gradation) wurde im September 1931 eingesetzt, und nachdem die meisten sichtbaren Nordlichter anvisiert waren, wurde die Platte am 23. Februar dieses Jahres herausgenommen und entwickelt.

Bei der Aufnahme des Vergleichsspektrums wurde zwischen Spalt und Lichtquelle (Ne-He-Lampe) eine Mattscheibe gestellt, und um sicher zu sein, daß die Aufnahme im Durchschnitt einem gleichmäßig ausgefüllten

Kollimator entspricht, wurde die Lichtquelle hinter der Mattscheibe mit der Hand in einer kreisenden Bewegung um die Kollimatorachse gehalten.

Besonders wenn man mit sehr lichtstarker Optik arbeitet, muß man damit rechnen, daß nicht alle Strahlenbündel innerhalb des Kollimatorkegels genau derselben Lage der Linie entsprechen, und außerdem wird man die größtmögliche Schärfe nicht gleichzeitig für alle Wellenlängen haben können. Für das Nordlichtspektrum ist anzunehmen, daß die Aufnahme einem (im Durchschnitt) gleichmäßig ausgefüllten Kollimator entspricht, und wenn dasselbe für das Vergleichsspektrum gilt, sollten dadurch keine systematischen Fehler bei der Wellenlängenbestimmung entstehen können.

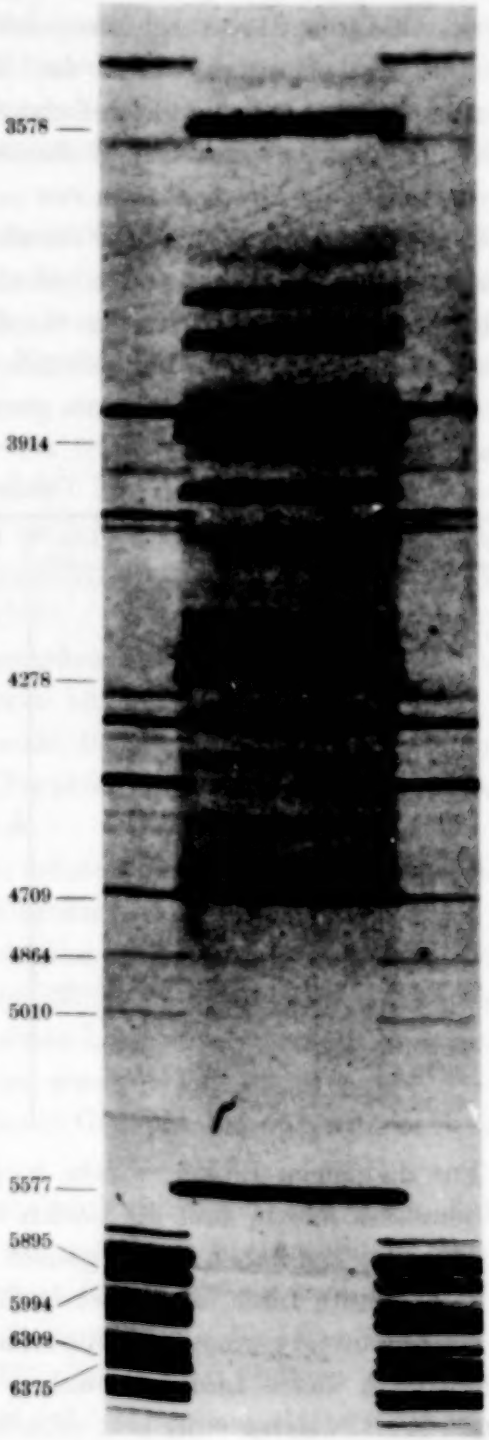


Fig. 1.

§ 3. Ergebnisse. Das erhaltene Spektrogramm ist in der Fig. 1 wiedergegeben (vielfach vergrößert).

Man sieht, daß die grüne Nordlichtlinie und die Hauptbandenköpfe der negativen Stickstoffbanden stark überexponiert sind. Auch einige Linien der zweiten positiven Gruppe treten mit erheblicher Stärke auf. Auf dem Hintergrund zwischen diesen starken Linien treten — besonders im Intervall 4700 bis 4000 — eine recht große Zahl von schwachen Linien hervor.

Was uns vor allem interessiert, ist das Auftreten von einigen schwachen Linien in Rot und Grün, die hoffentlich auch in der Reproduktion erkennbar sind.

Da die Plattenempfindlichkeit in Rot (bei etwa 6300 Å) von etwa derselben Größe wie für die grüne Linie 5577 Å ist, so ergibt sich, daß die relative Intensität der roten Linien bei diesen Nordlichtern im Durchschnitt äußerst gering gewesen ist.

Bei der Wellenlängenbestimmung wurden für jeden Spektralbereich die besten Linien des Vergleichsspektrums zugrunde gelegt.

Die bestbekannten Linien des Nordlichtspektrums waren so stark exponiert, daß sie als Vergleichslinien weniger zuverlässig sind. Dies geht auch aus direkt gemessenen Wellenlängen der stärksten Nordlichtlinien hervor, indem sie Abweichungen von mehreren Ångströmeinheiten von dem richtigen Wert zeigen. Für die schwächeren Linien aber ist die Übereinstimmung mit den älteren Werten eine befriedigende. Hieraus ist zu schließen, daß die Abweichungen bei den stärksten Linien nicht auf einer Verschiebung des Vergleichsspektrums beruhen.

Die auf diesem Spektrogramm gemessenen Linien sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Linien des neuen Spektrogramms	Entsprechende Linien nach früheren Messungen	Linien des neuen Spektrogramms	Entsprechende Linien nach früheren Messungen
6374,7		4202,5	4200,2
6309,1	6318,3	4175,3	(4182,5)?
5993,9		4143,9	4142,6
5894,9		4120,9	
5583,2	5577,3	4095,7	
(5241,9)	5238	4076,7	(4078,2)?
5010,3		4058,5	4058,5
4864,1	(4857,4)	3998,9	3998,8
4710,5	4708,6	3943,5	3942,0
4653,9	4651,9	3915,8	3913,9
4537,6		3903,6	3904
4488,0	(4480,7)?	3885,1	3885,3
4425,1	(4424)?	3803,9	3805,4
4374,4	(4375,8)?	3755,3	3756,0
4348,8	4346,1	3711,8	3711,8
4320,6		3580,1	3577,9
4279,1	4277,8	3537,5	3537,2
4238,4	4236,2		

Für diejenigen Linien, welche wir früher photographisch beobachtet und gemessen haben, sind die besten Wellenlängenwerte angeführt.

Im roten Teil haben wir im ganzen drei Linien gemessen. Die stärkste ist die bekannte Linie, die bei etwa 6310 Å liegt. Diese Linie ist früher nur mit bedeutend geringerer Dispersion beobachtet. Die früher gefundenen Wellenlängen dieser Linie schwanken zwischen 6323 und 6309 Å. Der letztere Wert, welcher einer sehr scharfen Aufnahme mit sehr engem Spalt

entspricht, dürfte der genaueste sein, und dieser Wert stimmt auch mit demjenigen überein, welchen wir jetzt mit der bedeutend größeren Dispersion bekommen haben.

Außer dieser Linie tritt noch eine zweite (6375 Å) auf. Bei der früher verwendeten geringen Dispersion und mit etwas breitem Spalt würde man diese Linie von der stärkeren 6309 Å kaum getrennt beobachten können. Die zweite Linie wird jedoch möglicherweise eine scheinbare Verschiebung der Linie 6309 Å bewirken, und dadurch erklärt sich wahrscheinlich, daß die Aufnahmen mit geringerer Dispersion und breitem Spalt größere Wellenlängenwerte gegeben haben.

Wie früher gezeigt, kann die Linie 6309 Å bei stark rotgefärbten Nordlichtern mit einer solchen Stärke auftreten, daß sie bei den verwendeten panchromatischen Platten und der benutzten Apparatur mit ungefähr derselben Schwärzung wie die grüne Nordlichtlinie (5577 Å) auftreten würde.

Wegen der geringen Dispersion, womit die Spektren rotgefärbter Nordlichter früher aufgenommen sind, wäre es nicht ausgeschlossen, daß auch die Linie 6375 Å verstärkt wird. Für die Frage über die Deutung dieser beiden Linien wäre es von großer Wichtigkeit, *die relative Stärke der beiden roten Linien bei Aufnahmen zu vergleichen, wo die roten Linien im Vergleich mit der grünen Nordlichtlinie mit verschiedener Stärke auftreten.*

Mit dem neuen Glasspektrographen sollte man derartige relative Intensitätsmessungen leicht ausführen können.

Die dritte rote Linie 5994 Å ist recht diffus und hat in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen den Charakter eines Bandenkopfes. Dasselbe gilt für die neue gelbe Linie 5895 Å.

Im grünen Teil findet man außer der starken Nordlichtlinie eine schwache Linie $\lambda = 5010$ Å, die früher nicht beobachtet ist. Außerdem findet man die Andeutung der sogenannten zweiten grünen Linie bei etwa 5242 Å, für welche wir früher die Wellenlänge 5238 Å gefunden haben. Auf unserem jetzigen Spektrogramm ist jedoch diese Linie allzu schwach, um eine verbesserte Wellenlängenbestimmung zu ermöglichen.

Im ganzen haben wir mit dem neuen Glasspektrographen die in Tabelle 3 gegebenen Linien entdeckt.

Die Linie 4175 Å ist wahrscheinlich identisch mit einer äußerst schwachen Linie (4183 Å), welche wir auf einem Spektrogramm eines der kleinen Glasspektrographen beobachtet haben.

Die Linie 4321 ist unzweifelhaft dieselbe wie die Linie 4320 auf dem Spektrogramm vom Dezember 1930. Die beiden anderen neuen Linien dieser Aufnahme, 4218 und 4169, sind auf dem letzten viel länger exponierten

Tabelle 3.

Neue Nordlichtlinien	Mögliche Deutung	Neue Nordlichtlinien	Mögliche Deutung
6375 Å	?	4218 Å	4223 N
5895	1. Pos. gr. N.	4169	4169 Luft N
5010	5010,6 N II	4175	4176 N
4538	4545 N 4530 N	4121	4120 O
		4096	4097 N (O)
4320	4320 O		

Spektrogramm nicht zu finden. Dies ist nur ein Beispiel der bekannten Veränderlichkeit des Nordlichtspektrums.

Im ganzen haben wir bis jetzt mit dem neuen Spektrographen zehn neue Linien im Nordlichtspektrum entdeckt und gemessen.

Wegen der verschiedenen Stärke und Schärfe der Linien und der Dispersionsänderungen läßt sich keine für sämtliche Linien geltende Genauigkeit angeben. Bei den stark überexponierten Linien können Fehler von mehreren Ångström vorkommen. Für Linien mittlerer Schwärzung überschreitet der Fehler selten 1 Å. Handelt es sich um äußerst schwache und gerade erkennbare Linien, so muß man mit Fehlern von vielleicht 5 Å rechnen. Ist kein systematischer Fehler im Spektrogramm vorhanden, so sollte man jedoch mit diesem Instrument selbst in Rot den Fehler unterhalb 1 Å drücken können, jedenfalls wenn man mehrere Spektralaufnahmen zur Verfügung hat.

§ 4. Bemerkungen über die Deutung der Linien. Sämtliche stärkeren Linien im kurzwelligen Teil des Spektrums sind schon auf Grundlage früherer Spektralaufnahmen als negative und positive Stickstoffbanden erkannt.

Die Deutung für einige der schwächeren Linien im kurzwelligen Teil und für die Linien im langwelligen Gebiet ist noch unsicher. Die Deutungsmöglichkeiten einiger schwächerer Linien sind in der früher erwähnten Abhandlung, die bald in Geophys. Publ. erscheinen wird, gegeben.

Eine mögliche Deutung der neu entdeckten Linien ist in der zweiten Spalte von Tabelle 3 angeführt.

Eine weitere Diskussion wird einem ausführlicheren Bericht über die am Nordlichtobservatorium gemachten Spektraluntersuchungen vorbehalten.

In dieser Verbindung werde ich mich auf einige Bemerkungen beschränken. Nach McLennan sollte die grüne Nordlichtlinie durch den verbotenen Übergang $2\,p\,{}^1S_0 - 2\,p\,{}^1D_2$ des neutralen Sauerstoffatoms (O_1) entstehen. Es wäre dann zu erwarten, daß auch Linien, welche dem Über-

gang von $2\,p\,{}^1D_2$ nach dem $2\,p\,{}^3P$-Grundzustand entsprechen, im Nordlichtspektrum auftreten.

Von der Lage der Terme, welche von Frerichs[1]) angegeben ist, findet man für $2\,p\,{}^3P_2 - 2\,p\,{}^1D_2$ die Wellenlänge 6300 Å und für $2p^3P_1 - 2p^1D_2$ $\lambda = 6364$ Å.

Durch direkte spektrographische Messungen findet Paschen[2]) 6300 bzw. 6364 für die beiden Linien.

Wie wir sehen, liegen diese beiden Linien sehr nahe an den beiden gemessenen Nordlichtlinien, für welche wir die Wellenlängen 6309 und 6375 gefunden haben.

Die Wellenlängendifferenz dieser beiden Linien ist 66 Å, und diejenige der beiden Sauerstofflinien etwa 64 Å. Der Unterschied ist wahrscheinlich kleiner als der mögliche Fehler.

In bezug auf das Intensitätsverhältnis stimmen die beiden roten Nordlichtlinien mit den beiden O I-Linien insofern überein, als in beiden Fällen die kürzerwellige die stärkere ist. Quantitativ ist aber die Übereinstimmung schlecht. Nach Paschen ist für Sauerstoff die Linie 6300 nur wenig stärker als 6364. In einer willkürlichen Intensitätsskale (0 bis 100) gibt er den Linien die Intensitäten 5 bzw. 4. Im Nordlichtspektrum ist aber die Linie 6309 etwa doppelt so stark als die Linie 6375. Da man es hier mit zwei Komponenten eines Tripletts, welche demselben Anfangszustand entsprechen, zu tun hat, sollte man ein recht invariantes Intensitätsverhältnis erwarten.

Versuche, welche S. Eskeland im hiesigen Institut ausgeführt hat[3]), deuten darauf hin, daß die Intensitätsverteilung innerhalb des Quecksilbertripletts (5461, 4358, 4047) mit dem Druck ein wenig variieren kann. Der gefundene Druckeffekt ist jedoch klein.

Auch in bezug auf die absolute Größe der Wellenlänge ist die Übereinstimmung recht unbefriedigend. Ist unser Nordlichtspektrogramm nicht mit einem unerklärbaren systematischen Fehler im langwelligen Teil behaftet, so ist der Wellenlängenunterschied zwischen den beiden Sauerstofflinien und den entsprechenden Nordlichtlinien viel größer als der mögliche Meßfehler.

---

[1]) R. Frerichs, Phys. Rev. **36**, 398, 1930.

[2]) F. Paschen, Die Naturwissenschaften **18**, 752, 1930; ZS. f. Phys. **65**, 1, 1930.

[3]) S. Eskeland, Phys. ZS. **28**, 89, 1927.

Unsere jetzigen Ergebnisse sprechen deshalb entscheidend gegen die Auffassung, daß die beiden roten Nordlichtlinien mit den erwähnten Sauerstofflinien identisch sind.

Bevor wir aber diese Frage endgültig beantworten können, müssen wir weitere Wellenlängenbestimmungen abwarten[1]).

In dieser Verbindung darf erwähnt werden, daß L. A. Sommer[2]) kürzlich einen Aufsatz über den langwelligen Teil des sichtbaren Spektrums des Nachthimmellichtes veröffentlicht hat. Auf einem Spektralbereich zwischen $\lambda = 5577$ und 7290 will er im ganzen 28 Linien beobachtet haben, obwohl dieser Bereich nur etwa 1,25 mm auf der Platte entspricht. Einige Linien liegen so dicht, daß sie einer Entfernung von nur einigen tausendstel Millimetern entsprechen.

Sowohl in bezug auf Intensitätsverteilung als mit Rücksicht auf die auftretenden Linien würden die Angaben von Sommer bedeuten, daß das Spektrum des Nachthimmellichtes sich recht fundamental von demjenigen des Nordlichtes unterscheidet.

Wenn man die große Lichtstärke des von Sommer verwendeten Spektrographen berücksichtigt, ist die erreichte Linienschärfe sehr bemerkenswert. Er gibt aber keine photographische Reproduktion seiner Spektra, was für eine Beurteilung seiner Ergebnisse notwendig wäre.

In dieser Verbindung möchte ich nur erwähnen, daß er mit der angegebenen geringen Dispersion (etwa 1300 Å/mm) nach meiner Erfahrung mit recht großen Fehlern von vielen Ångströmeinheiten rechnen muß.

Für die Frage, ob die roten O I-Linien im Nachthimmellicht und Nordlicht vorkommen, sind die Sommerschen Messungen zu unsicher, um daraus irgendwelche Schlüsse ziehen zu können.

Es hat überhaupt wenig Zweck, auf die von Sommer diskutierten Deutungsmöglichkeiten des Nachthimmellichtes näher einzugehen, solange man sich auf Spektren so geringer Dispersion stützen muß.

Der Nachweis der Existenz von einem so linienreichen Spektrum im langwelligen Teil des Nachthimmellichtes wäre jedoch an sich sehr wichtig, und ich würde deshalb der Veröffentlichung einer vergrößerten photographischen Reproduktion des Sommerschen Spektrums mit Interesse entgegensehen

In der Tabelle 2 bemerkt man, daß auf unserem Nordlichtspektrogramm die Linie 4864 auftritt. Diese Linie habe ich früher nur einmal

[1]) Es ist auch sehr bemerkenswert, daß die Linie 6374,7 innerhalb der Fehlergrenze mit der roten Koronalinie 6374,3 übereinstimmt.

[2]) L. A. Sommer, ZS. f. Phys. 77, 374, 1932.

— und zwar auf einem Spektrogramm geringer Dispersion — beobachtet, und dafür die Wellenlänge 4857 gemessen. Die Linie fällt mit H_β ($\lambda = 4863$) annähernd zusammen. Wie schon in früheren Arbeiten erwähnt, kann man die Linie auch auf Stickstoff oder Sauerstoff zurückführen.

Die Tatsache, daß keine Spur von H_α oder H_γ auf dem Nordlichtspektrogramm zu beobachten ist, spricht entscheidend gegen die Identifizierung mit H_β.

Wie schon früher erwähnt, ist die Linie (oder Bande) 5993 wahrscheinlich den ersten positiven Stickstoffbanden zuzuschreiben. Das gilt möglicherweise auch für die diffuse gelbe Linie 5894.

Wie man sieht, liefert das Nordlichtspektrum mit seiner besonderen Veränderlichkeit noch viele offene Fragen, deren Lösung nur durch weitere Beobachtungen und genauere Wellenlängen- und Intensitätsmessungen möglich wird.

Oslo, Physikalisches Institut.

(Mitteilung I aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br. über die Intensität von Röntgenlinien.)

Intensitätsverhältnisse im *L*-Gebiet der seltenen Erden.

Von **G. v. Hevesy** und **E. Alexander** in Freiburg i. Br.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. August 1932.)

Das Intensitätsverhältnis der $L\alpha_1$- sowie $L\beta_1$-Linien im Gebiet der seltenen Erden wird untersucht und eine ähnliche Abhängigkeit der Intensität von der Ordnungszahl festgestellt, wie sie der Paramagnetismus zeigt.

Die Ermittlung der Wellenlänge der Absorptionskanten und Emissionslinien der Atome der seltenen Erden durch Coster[1]), Nishina[2]) u. a. führte zur Kenntnis der Niveauwerte der seltenen Erden, wobei sich in Übereinstimmung mit den Erwartungen der Bohrschen Theorie sprunghafte Änderungen dieser Werte beim Beginn und nach dem Abschluß der Gruppe der seltenen Erden ergaben. Für das Vorhandensein einer Unterteilung der Gruppe, wie sie durch das magnetische Verhalten angezeigt wird, wurden weder bei der erwähnten noch bei den späteren, hauptsächlich im Gebiet des *M*-Niveaus von van der Tuuk[3]) angestellten Untersuchungen Anhaltspunkte festgestellt. Das Verhältnis der Linien*intensitäten* läßt dagegen eine solche erkennen, wie eine Untersuchung ergab, die wir im Rahmen einer größeren Arbeit über das Intensitätsverhältnis der korrespondierenden Linien benachbarter Elemente ausgeführt haben. Wir haben die Untersuchung mit Sekundärerregung ausgeführt, welche der Primärerregung, d. h. der Erregung mit Kathodenstrahlen gegenüber, die bisher allein bei Intensitätsmessungen zur Anwendung gelangte, unter anderem folgenden großen Vorteil aufweist: Die „Anregungsfunktion" der verschiedenen Niveaus ist bei der Sekundärerregung weitgehend identisch mit der Absorption der anregenden Primärstrahlung und kann aus der letzteren, meist bekannten, Größe ermittelt werden. Bei der Kathodenstrahlungserregung ist dagegen die „Anregungsfunktion" nicht bekannt; der Unkenntnis der letzteren Größe ist wohl zum großen Teil auch zuzuschreiben, daß ein Vergleich der Intensität der Linien verschiedener Elemente bis jetzt noch nicht erfolgt ist und

[1]) D. Coster, Phil. Mag. **44**, 545, 1922; N. Bohr u. D. Coster, ZS f. Phys. **12**, 342, 1922; D. Coster, I. Nishina u. S. Werner, ebenda **12**, 342, 1923.
[2]) I. Nishina, Phil. Mag. **49**, 521, 1925.
[3]) J. H. van der Tuuk, ZS. f. Phys. **44**, 737, 1927.

sich der Vergleich stets auf die verschiedenen Linien desselben Elementes beschränkt hat. Wir verwendeten die photographische Methode, und um uns von den Schwankungen der Eigenschaften des photographischen Films wie auch der Entladungsverhältnisse der Röntgenröhre möglichst unabhängig zu machen, haben wir die fragliche Linie der verschiedenen seltenen Erden nicht einzeln aufgenommen, vielmehr vermischten wir gleiche Atomzahlen von zwei benachbarten Erden, die in der Form von Oxyden vorlagen, und ermittelten auf demselben Film das Intensitätsverhältnis, z. B. der zwei $L\alpha_1$-Linien. Die verwendeten Präparate verdanken wir dem verstorbenen Freiherrn von Auer, sie wurden alle auf ihren Reinheitsgrad untersucht[1]) und die Verunreinigungen, soweit vorhanden, rechnerisch berücksichtigt.

Verwendet wurde ein Braggspektrograph, eine bereits beschriebene Modifikation der Coster Druveystenschen Röntgenröhre sowie ein Koch-Gosssches Photometer. Die Anregung erfolgte durch das Bremsspektrum einer Wolfram- oder Molybdänantikathode[2]) bei einer Spannung vom etwa 2,5fachen der Anregungsspannung. Es wurde die relative Intensität der $L\alpha_1$- und der $L\beta_1$-Linien im Gebiet vom Barium bis zum Hafnium untersucht, da hier wegen des allmählichen Aufbaues der N_4-Schale am

Tabelle 1.

Intensitätsverhältnis der $L\alpha_1$-Linie zweier benachbarter Elemente sowie der $L\beta_1$-Linien dieser.

	Verhältnis der Intensität der $L\alpha_1$-Linien	Verhältnis der Intensität der $L\beta_1$-Linien
La 57 : Ba 56	1,1	1,1
Ce 58 : La 57	1,1	1,15
Pr 59 : Ce 58	1,3	1,25
Nd 60 : Pr 59	1,1	1,05
Eu 63 : Sm 62	0,9	0,85
Gd 64 : Eu 63	0,95	1,0
Tb 65 : Gd 64	1,0	1,05
Dy 66 : Tb 65	1,05	(0,75)
Ho 67 : Dy 66	1,10	1,10
Er 68 : Ho 67	1,05	1,05
Cp 71 : Yb 70	1,05	1,05
Hf 72 : Cp 71	0,8	0,9
. . . . .	. . .	. . .
Pb 82 : Tl 81	0,85	0,8

[1]) Die Untersuchung wurde von Herrn G. Küpferle in diesem Institut ausgeführt.

[2]) Eine Molybdänantikathode wurde in solchen Fällen verwendet, in denen die Anregung durch die L-Linien des Wolframs eine der verglichenen Linien bevorzugt hätte.

ehesten vergleichbare Resultate zu erwarten waren. Eine orientierende Untersuchung der $L\gamma_1$-Linien, der nächststarken Linie des L-Spektrums, zeigte einen im wesentlichen ähnlichen Verlauf.

Die mitgeteilten Zahlenwerte (Tabelle 1) sind die direkten unkorrigierten Meßergebnisse — jeder Wert das Mittel aus je zwei bis vier Einzelbestimmungen. Ihre Genauigkeit beträgt $\pm 5\%$. Bei Vornahme einer Korrektion der gefundenen Werte wären in erster Linie die folgenden Größen zu berücksichtigen: Intensitätsverteilung im erregenden Bremsspektrum, Absorptionskoeffizienten der erregenden und die Schwächungskoeffizienten der erregten Strahlung im Strahler, d. h. im Präparat, der Gang der Photoempfindlichkeit des Films und des Reflexionsvermögens des Kristalls und schließlich das ν^4-Gesetz. Die Unterlagen zum Anbringen dieser Korrektionen fehlen zum Teil zurzeit, insbesondere ist die Intensitätsverteilung des Bremsspektrums im fraglichen Gebiet nur wenig untersucht. Wir haben aus diesem und aus den folgenden weiteren Gründen auf ein Anbringen von Korrekturen verzichtet. Von keiner der erwähnten Größen ist ein unstetiger Gang anzunehmen, der den allgemeinen uns zunächst interessierenden Gang der Kurve des Intensitätsverhältnisses benachbarter Erden beeinflussen konnte; die Größe der Korrektion kann nicht wesentlich sein, wofür auch die Feststellung spricht, daß eine Änderung der Erregungsspannung von 25 auf 35 kV kaum nachweisliche Änderung des Intensitätsverhältnisses zweier benachbarter Erden mit sich bringt.

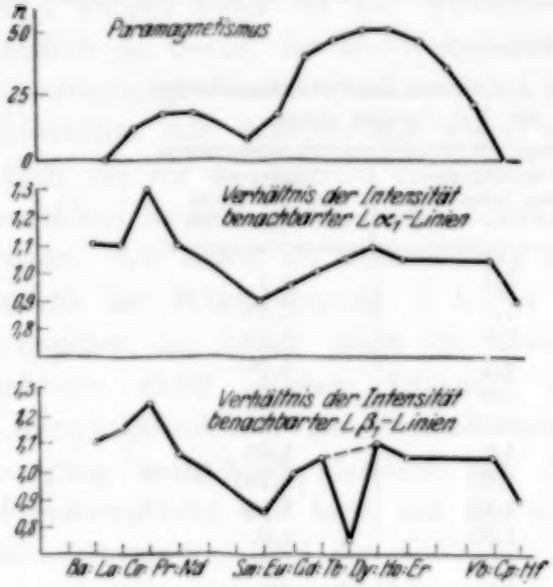


Fig. 1.

Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Fig. 1 graphisch dargestellt; in der zweiten Kurve sind als Abszissen die Verhältnisse der $L\alpha_1$-Linien zweier benachbarter Elemente eingetragen, in der dritten das Verhältnis der $L\beta_1$-Linien. Ihr Gang erinnert an den der bekannten ersten Kurve, welche den Paramagnetismus der Erden darstellt, die Intensitätskurven haben ein deutliches Minimum beim Europium, bei der sechsten seltenen Erde, beim Abschluß der ersten Zwischenschale. Das Verhältnis der $L\beta_1$-Linien zeigt den

gleichen Verlauf wie das der $L\alpha_1$-Linien mit Ausnahme des Wertes des Tb $L\beta_1$: Dy $L\beta_1$-Verhältnisses. Die Ausnahme ist auf eine sprunghafte Änderung des $L\alpha_1 : L\beta_1$-Verhältnisses von Dysprosium an zurückzuführen. Das genannte Verhältnis liegt vom Ba (56) bis Tb (65) zwischen 1,35 und 1,65, steigt dagegen vom Dy (66) bis Hf (72) zu 2,0 bis 2,3 an.

Zum letztgenannten Ergebnis soll bemerkt werden, daß die Ermittlung des $L\alpha_1 : L\beta_1$-Verhältnisses von uns nicht bezweckt war und wir dieses Nebenergebnis nur deshalb erwähnen, um die oben besprochene Anomalie des Tb $L\beta_1$: Dy $L\beta_1$-Verhältnisses erklären zu können. Die indirekte Ermittlung des $L\alpha_1 : L\beta_1$-Verhältnisses in Erdgemischen ist ja unzweckmäßig, da sie die Berücksichtigung größerer Korrekturen, die wir nicht angebracht haben, erforderlich macht. Der direkte Weg, die unmittelbare Bestimmung des $L\alpha_1 : L\beta_1$ des betreffenden Elementes könnte zu Werten führen, die von den obigen nicht unwesentlich verschieden sind, ohne unsere Schlußfolgerung über die Richtigkeit der obigen Erklärung der Tb—Dy-Anomalie berühren zu können.

In Tabelle 1 haben wir noch die das Blei und Thallium betreffenden Zahlen aufgenommen, die ein Beispiel eines „normalen" Falles darstellen sollen. Das Intensitätsverhältnis Pb $L\alpha_1$: Tl $L\alpha_1 = 0{,}85$ ist, wie ersichtlich, nicht wesentlich verschieden vom gleichfalls „normalen" Linienpaar Hf $L\alpha_1$: Cp $L\alpha_1$.

Das Ergebnis der Untersuchung zeigt den erwarteten deutlichen Zusammenhang des Intensitätsverlaufes mit dem des Paramagnetismus der seltenen Erden und zeigt wie der letztere eine Unterteilung der Gruppe der seltenen Erden an. Man kann sogar hoffen, aus dem Studium der Intensitäten weitergehende quantitative Schlüsse auf den Atombau der seltenen Erden ziehen zu können als aus dem des Paramagnetismus, da einerseits auf dem Gebiet der Intensitätsmessungen viel mehr Zahlenmaterial beigebracht werden kann, andererseits gerade Intensitätsergebnisse durch Zuhilfenahme der Wellenmechanik einer theoretischen Behandlung besonders zugänglich sind.

Wir sind mit der Ermittlung der Fluoreszenzausbeute der L-Strahlung beschäftigt, um zu entscheiden, ob die von uns festgesetzte Abhängigkeit der Intensität von der Ordnungszahl mit einem entsprechenden Gang der Fluoreszenzausbeute zusammenhängt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für die Unterstützung dieser Untersuchung verbindlichst gedankt.

Zur Begründung der Wentzel-Brillouinschen Eigenwertberechnung.

Von **E. Fues** in Hannover.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 20. August 1932.)

Die von Wentzel und Brillouin früher gegebene wellenmechanische Herleitung der älteren Quantenbedingungen und das im Anschluß daran entwickelte Näherungsverfahren zur Berechnung der wellenmechanischen Eigenwerte ist in den Originalarbeiten nicht ausreichend begründet, weil dort zur Eigenwertauslese nicht die Randbedingungen herangezogen werden. Diese Begründung wird hier ergänzt.

1. G. Wentzel[1]) und unabhängig L. Brillouin[2]) haben darauf hingewiesen, daß die Lösung vieler wellenmechanischer Probleme durch Entwicklung der Schwingungsgröße Ψ nach Potenzen von h

$$\Psi = e^{\frac{i}{h_0}(S - Wt)}, \qquad S = \sum_0^\infty \left(\frac{h_0}{i}\right)^\nu S_\nu \qquad (h_0 = h/2\pi) \tag{1}$$

gefunden werden kann[3]). In nullter Näherung ergeben sich dabei die Bewegungsgleichungen der klassischen Mechanik als der „geometrischen" Wellenmechanik. Die erste Näherung fügt eine die Kontinuität wahrende Intensitätsaussage hinzu, während die höheren Näherungen die typisch wellentheoretischen Züge zum Ausdruck bringen. Allerdings konvergiert diese Reihenentwicklung nur in hinreichender Entfernung von den Grenzen des klassischen Bahnbereichs, denn diese sind nicht nur Verzweigungsstellen für die Reihenglieder, sondern auch Singularitäten von um so höherer Ordnung, je höher die Gliednummer des betrachteten Teiles ist. Die Auffassung von S als verallgemeinertes Wirkungsintegral

$$S = \int_a^x y\,dx^4) \quad \text{oder} \quad \Psi = e^{\frac{i}{h_0}\int_a^x y\,dx} \tag{2}$$

---

[1]) G. Wentzel, ZS. f. Phys. **38**, 518, 1926.

[2]) L. Brillouin, C. R. **183**, 24, 1926.

[3]) Soeben hat W. Pauli (Helv. phys. acta **5**, 179, 1932) gezeigt, wie in der Diracschen Wellenmechanik zu verfahren ist.

[4]) Wir beschränken uns auf eindimensionale Überlegung, also auf separierbare Probleme, bei denen allein der Vergleich mit der klassischen Mechanik von Nutzen sein kann.

(der Zeitfaktor $e^{-\frac{i}{h_0} W t}$ bleibt künftig unerwähnt) ergibt nämlich die Umkehrung

$$y = \frac{h_0}{i} \Psi'/\Psi \tag{3}$$

und formal für y die Potenzentwicklung

$$y = \sum_0^\infty \left(\frac{h_0}{i}\right)^\nu y_\nu; \qquad S_\nu = \int_a^x y_\nu \, d\,x. \tag{4}$$

Man berechnet ihre Glieder aus der als Folge von (2) und von der Schrödingergleichung

$$\Psi'' + \frac{p^2}{h_0^2} \Psi = 0, \qquad p = \pm \sqrt{2\,m\,(W-U)} \tag{5}$$

hervorgehenden Riccatigleichung

$$\frac{h_0}{i} y' = p^2 - y^2 \tag{6}$$

durch Vergleich gleicher Potenzen von h_0. So erweist sich y_0 als der klassische Impuls p, die höheren

$$y_\nu = - \frac{y'_{\nu-1} + \sum_1^{\nu-1} y_\alpha \, y_{\nu-\alpha}}{2\,y_0} \tag{7}$$

aber sind gebrochene Funktionen, in deren Nenner Potenzen von p vorkommen, die also in den Umkehrstellen der klassischen Bahn unendlich werden, so daß dort die Integrale S_ν divergieren.

In der ursprünglichen Wentzelschen Arbeit ist der Ansatz (2) auch auf *stehende*, also *reelle* Eigenschwingungen angewandt und aus der Umkehrung (3) geschlossen, daß die Funktion y in den Knoten von Ψ einfache Pole vom Residuum $2\pi i$ besitze. Die Eindeutigkeit von Ψ verlangt dann, daß die Residuensumme

$$\oint y \, d\,x = m\,h \tag{8}$$

ist [das Integral ist um alle Knoten von Ψ herumzuführen oder, da ein oszillierendes Verhalten von Ψ nach (5) nur im klassischen Bahnbereich bei reellem p möglich ist, um diesen herum]. Auf diese Weise sollte sowohl ein wellenmechanisches Verständnis der älteren Quantenbedingungen

$$\oint y_0 \, d\,x = \oint p \, d\,x = m\,h,$$

wie eine verbesserte Neuformulierung durch (8) zustande kommen. Doch ist gegen diese Argumentation einzuwenden, daß erstens ein reelles Ψ (nur ein solches hat Knoten, also Pole von y!) reine Imaginarität von $\int y dx$ verlangt und daß andererseits die Reihe (4) im klassischen Bahnbereich notwendig komplex ist. Gerade dort stellt die Potenzreihe also *nicht* die gewünschte Funktion dar, und es müßte mindestens der Zusammenhang beider Funktionen genauer untersucht werden[1]). *Vor allem* aber: Die Eigenschaft der Eindeutigkeit und eine ganze Zahl von Knoten im Oszillationsbereich zeichnet die Eigenfunktionen des diskreten Spektrums vor anderen Lösungen der Schrödingergleichung *keineswegs* aus, sondern die Auslese der Eigenwerte kommt *nur durch eine Randbedingung* zustande. Aus diesen Gründen kann die Wentzelsche Methode der Eigenwertberechnung noch nicht als bewiesen gelten.

Im folgenden soll gezeigt werden, daß die Wentzelsche Bedingung (8) tatsächlich einer Randbedingung äquivalent ist und zur Eigenwertauslese sowie zu einem nachträglichen Verständnis der alten Quantenbedingungen ausreicht, wenn man

a) den Ansatz (2) bzw. (3) *nicht* auf die diskreten Eigenfunktionen selbst bezieht, sondern auf eine *laufende* Welle gleicher Frequenz;

b) unter y in (8) nur die mit (6) und (7) folgende Reihe (4), *nicht* die überall durch (3) definierte Funktion y (die zum Unterschied fortan Y geschrieben wird) versteht. Die letztere weicht im klassischen Bahnbereich erheblich von (4) ab, denn erstens besitzt sie in den Umkehrpunkten der klassischen Bahn keine Pole, und zweitens keine Verzweigungspunkte, so daß auch der zur Definition von (4) notwendige Verzweigungsschnitt für sie ohne Bedeutung ist. Ein Umlaufsintegral um ihn würde für Y, weil er weder Singularitäten noch Verzweigungen umschließt, stets verschwinden, die Bedingung (8) wäre für Y inhaltslos.

---

[1]) Vgl. H. A. Kramers, ZS. f. Phys. **39**, 828, 1926, der im Bahnbereich von vornherein einen von (2) abweichenden Ansatz benutzt und gezeigt hat, wie die Stellen fehlender Konvergenz der Reihen in gewissen Fällen zu überbrücken sind. Zum leichteren Verständnis sei bemerkt: die Reihe (4) ist nach Potenzen von h entwickelt und konvergiert — wenn überhaupt — innerhalb eines gewissen Konvergenzkreises um die Stelle $h = 0$. Liegt der Punkt $h = 6{,}54 \cdot 10^{-27}$ innerhalb desselben, so stellt sie die gewünschte Funktion dar; ist das nicht der Fall, so divergiert sie oder weicht jedenfalls (wenn man an eine abgebrochene Reihe denkt) stark von (3) ab. Der Radius des Konvergenzkreises in der h-Ebene hängt aber, wie die Betrachtung der Koeffizienten (7) lehrt, von der Variablen x ab und verschwindet in den Umkehrstellen der klassischen Bahn.

2. Man überlegt zunächst, was von der Eigenfunktion ψ_n zu einem Eigenwert W_n des diskreten Spektrums eigentlich zu fordern ist. In den quantentheoretisch wichtigsten Fällen ist der physikalisch sinnvolle Bereich der Variablen x begrenzt durch zwei singuläre Punkte s_1 und s_2 der Schrödingergleichung (5), in denen als Randbedingung verlangt wird: $\psi_n = 0$ in $x = s_1$ und $x = s_2$. Außer der Eigenfunktion ψ_n besitzt (5) zur gleichen Frequenz W_n aber noch ein zweites unabhängiges Integral φ_n; in den singulären Stellen wird es unendlich und rechnet eben deshalb nicht zur Schar der Eigenfunktionen. $\Psi = \psi_n \pm i\varphi_n$ bedeutet also den räumlichen Faktor zweier laufender Wellen, die, wie man sich leicht überlegt, einander entgegenlaufen und gleich große gegenläufige Ströme transportieren. Für das Folgende legen wir die eine der beiden Wellen, etwa $\psi_n + i\varphi_n$ der Vorstellung zugrunde.

Macht man für dieses Ψ den Ansatz (2), so ist zu fordern, daß der Realteil von Ψ in s_1, s_2 und zwischendurch in den n Knoten innerhalb des klassischen Bahnbereiches (d. h. zwischen x_1 und x_2, den beiden Wurzeln der Gleichung $p = 0$) jedesmal verschwindet, Ψ selbst an diesen Stellen rein imaginär ist. Stellt man sich Ψ wie üblich als $r \cdot e^{i\alpha}$ in der komplexen Ψ-Ebene dar, so nimmt beim Übergang von s_1 über x_1 und x_2 nach s_2 längs der reellen Achse der x-Ebene der Winkel α monoton um $(n+1)\pi$ zu[1]). Daher ist für die aus (3) definierte Funktion Y zu fordern:

$$\frac{1}{h_0}\int_{s_1}^{s_2} Y\,dx = (n+1)\pi + i\chi$$

(χ irgendein unbekannter Imaginärteil) oder

$$\int_{s_1}^{s_2} (Y + Y^*)\,dx = (n+1)\,h. \tag{9}$$

Gleichung (9) bezieht sich auf den Integrationsweg längs der reellen Achse der x-Ebene. Um eine entsprechende Aussage für die Potenzentwicklung y zu erhalten, denken wir uns zunächst den Integrationsweg so deformiert, daß längs des ganzen Weges die Entwicklung (4) konvergiert, also y für Y geschrieben werden kann. Im allgemeinen wird das ohne Überschreitung weiterer Singularitäten möglich sein, da hierzu nur die Punkte $x_1 x_2$ hinreichend weit umgangen werden müssen. [$\int' Y^* dx$ muß übrigens auf dem konjugiert komplexen Weg von $\int Y dx$ geführt werden, damit (9)

[1]) Daß die Zunahme monoton geschieht, folgt aus der Divergenzfreiheit des Stromes, wenn man diesen in den Größen r und α ausdrückt.

erhalten bleibt; wir deuten das durch den Strich am Integralzeichen an.] So erhält man die auf y übertragene Forderung:

$$\int_{s_1}^{s_2} y\,dx + \int_{s_1}^{s_2} y^*\,dx = (n+1)h. \tag{10}$$

Hierin können ohne Rücksicht auf die Konvergenz der Reihe (4) die Integrationswege auf die reelle Achse zurückdeformiert werden, wobei nur die Pole $x_1 x_2$ durch kleine Halbkreise zu umgehen sind. Da dieselben nach (5) gleichzeitig Verzweigungspunkte von $y_0 = p$ und damit auch von allen y_ν mit geradem ν sind, denken wir uns einen geradlinigen Verzweigungsschnitt von x_1 nach x_2 geführt und bleiben während der Integration $\int y\,dx$ auf dem positiven Ufer, wie in der Figur angedeutet.

Es bleibt noch zu zeigen, daß an Stelle von (10) auch

$$\int_{s_1}^{s_2} y\,dx + \int_{s_2}^{s_1} y\,dx = (n+1)h \tag{11}$$

gefordert werden darf, wobei im zweiten Integral der in der Figur strichpunktierte, auf dem negativen Ufer verlaufende Rückweg genommen werden muß. Damit folgt die Wentzelsche Gleichung (8) in neuer Bedeutung, wenn man die überflüssigen Wegstücke außerhalb $x_1 x_2$ wegläßt.

Fig. 1.

Die Gleichwertigkeit von (10) und (11) beweisen wir aus den Eigenschaften der Reihe (4) in verschiedenen Abschnitten. Wir beginnen mit den Stücken außerhalb des Bahnbereiches, z. B. von s_1 bis x_1. Aus (5) und (7) ergeben sich dort alle geradzahligen y_ν rein imaginär, alle ungeradzahligen rein reell, die Reihe y also rein imaginär. Daher folgt, daß $y^* = -y$ und daher

$$\int_{s_1}^{x_1} y^*\,dx = \int_{x_1}^{s_1} y\,dx,$$

wie erwartet. An zweiter Stelle betrachten wir den klassischen Bahnbereich selbst, in welchem sämtliche y_ν rein reell und die gerade numerierten außerdem verzweigt, die ungeraden unverzweigt sind, so daß sich für die ganze Reihe die beiden Funktionswerte ergeben:

$$y_\pm = \pm f + ig. \tag{12}$$

Wie man sieht, ist wiederum $y_+^* = -y_-$, so daß auch hier

$$\int_{x_1}^{x_2} y_+^*\,dx = \int_{x_2}^{x_1} y_-\,dx.$$

Schließlich betrachten wir noch die kleinen Umgehungswege um die Stellen x_1 und x_2. Wegen der Eigenschaft (12) muß sich y an der Stelle x_1 durch eine Reihe in positiven und negativen, ganz- und halbzahligen Potenzen von $(x - x_1)$ darstellen lassen, deren Realteil nur halbzahlige, deren Imaginärteil nur ganzzahlige Potenzen enthalten kann. Wenn wir gleich $(x - x_1)$ in der Form $\varrho e^{i\sigma}$ schreiben, so lautet sie

$$y = \sum_{\mu} a_\mu \, \varrho^{\mu - 1/2} \, e^{i(\mu - 1/2)\sigma} + i \sum_{\mu} b_\mu \, \varrho^{\mu} \, e^{i\mu\sigma}$$

mit irgendwelchen reellen Koeffizienten a_μ, b_μ. Man beweist ohne Mühe, daß auch hier das Halbkreisintegral

$$\Big(\int_{\pi}^{0} \varrho e^{i\sigma} y \, i \, d\sigma\Big)^* = \int_{\pi}^{0} \varrho e^{-i\sigma} y^* (-i) \, d\sigma = \int_{2\pi}^{\pi} \varrho e^{i\sigma} y \, i \, d\sigma$$

ist und daß Entsprechendes für die Stelle x_2 gilt.

Damit ist für Probleme des einfachen Typs (5) und für die Bedingung des Verschwindens am Rande die Wentzelsche Methode bewiesen und seine sehr einfachen und schönen Ergebnisse verständlich gemacht.

3. Allerdings liegen gerade in dem von ihm herangezogenen Beispiel des Einelektronenatoms die Verhältnisse ein wenig anders. Die für das Termspektrum entscheidende radiale Differentialgleichung ist etwas komplizierter als (5), doch bleibt die reine Imaginärität der Reihe y außerhalb und die Eigenschaft (12) innerhalb des klassischen Bahnbereiches erhalten, wie man leicht nachrechnet. Für S-Terme schließlich ist im Grenzpunkt $r = 0$ nicht Verschwinden, sondern endlich Bleiben der Eigenfunktion ψ_n zu verlangen. Da aber der Imaginärteil φ_n von Ψ unendlich wird, gelten die oben für das Argument α der komplexen Ψ-Ebene angestellten Überlegungen trotzdem. Der Beweis bezieht sich also unverändert auch auf diesen Fall.

Der Einfluß von Zusammenstößen auf die Abklingzeit der Na-Resonanzstrahlung.

Von **F. Duschinsky** in Berlin.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 23. August 1932.)

Die Abklingzeit der Resonanzstrahlung von Natrium mit beigefügten Fremdgasen wurde mit dem Gaviolaschen Fluorometer gemessen. Der auslöschende Stickstoff bewirkt eine Herabsetzung der Lebensdauer, das nicht auslöschende Helium beeinflußt diese nicht. Bei Na zeigte sich von 170° C aufwärts eine Verlängerung der Abklingzeit (imprisoned radiation). Die gleichfalls untersuchte „*D*-Fluoreszenz" zeigte eine merkliche Abklingzeit, kann daher nicht einfache Streuung sein. Im Anhang werden optische Versuche mit schwingenden Quarzscheiben beschrieben.

Ziel der hier zu beschreibenden experimentellen Arbeit war es, den Einfluß beigemischter Fremdgase auf die Abklingzeit der Na-Resonanzstrahlung zu untersuchen. Ein Bedürfnis hierfür lag insofern vor, als in einigen Fällen theoretisch bestimmte Ergebnisse zu erwarten waren, die jedoch noch nicht auf direkte Weise experimentell nachgewiesen worden sind. So soll nach einer Überlegung von Stern und Volmer[1]) die Abklingzeit durch Beimischung von auslöschenden Fremdgasen kleiner werden. Dagegen war — wie in einer kürzlich erschienenen Arbeit V. Weisskopf[2]) eingehend begründet hat und wie es auch A. Jabłoński[3]) vermutet hatte — von nicht auslöschenden, jedoch linienverbreiternden Gasen (z. B. He) kein Einfluß auf die Abklingzeit der Resonanzstrahlung zu erwarten usw.

Zu den Messungen wurde die auf Veranlassung von P. Pringsheim von E. Gaviola[4]) entwickelte Fluorometermethode verwendet. Im Laufe der experimentellen Arbeit zeigte es sich, daß die zur Auswertung der Ergebnisse von Gaviola gegebene Theorie der Meßmethode in verschiedenen Punkten verbesserungsbedürftig war. Es wurde daher versucht, auf eine andere Weise eine solche zu entwickeln, wobei sich einzelne neue Gesichtspunkte ergaben. Näheres hierüber soll an anderer Stelle mitgeteilt werden. Im experimentellen Teil der Arbeit kam es hauptsächlich darauf an, die Apparatur möglichst lichtstark zu machen. Dies gelang einerseits durch Entwicklung einer besonders leistungsfähigen Lichtquelle zur Erregung der zu untersuchenden Resonanzstrahlung, andererseits durch eine geeignete

---

[1]) O. Stern u. M. Volmer, Phys. ZS. **20**, 183, 1919.
[2]) V. Weisskopf, ZS. f. Phys. **75**, 287, 1932.
[3]) A. Jabłoński, ebenda **70**, 723, 1931.
[4]) E. Gaviola, Ann. d. Phys. **81**, 681, 1926; ZS. f. Phys. **42**, 853, 1927.

Beobachtungsmethode. Versuche, die zur Hervorbringung der raschen Lichtfluktuationen verwendeten Kerrzellen durch eine andere Anordnung zu ersetzen, führten nicht zum Ziel, sollen jedoch, da sie anderweitig von Interesse sein könnten, in einem Anhang beschrieben werden.

Da die Meß*methode* in der oben erwähnten Parallelveröffentlichung von Grund auf behandelt wird, genügt es, diese hier nur in kurzen Zügen, soweit es zum Verständnis des Experiments nötig ist, zu kennzeichnen. Ausführlicher soll hier nur die experimentelle Anordnung beschrieben werden, und zwar, soweit sie sich von der von Gaviola und H. H. Hupfeld[1]) verwendeten unterscheidet.

Von allem Unwesentlichen abgesehen war die Anordnung die folgende:

Ein elektrooptischer Verschluß $N_1 - K_1 - N_2$ (Fig. 1) steuert das Licht einer Lichtquelle L so, daß dieses periodische Intensitätsschwankungen mit einer Periode $T \equiv \frac{2\pi}{\Omega} \sim 10^{-7}$ sec vollführt. N_1 und N_2 sind zueinander gekreuzte Nicols, K_1 eine Kerrzelle, an der eine Gleichspannung und darübergelagert eine hochfrequente Wechselspannung der Periode T liegt. Der den Verschluß verlassende, fluktuierende Lichtstrahl durchsetzt die halbdurchlässige Platte H, trifft auf den einige Meter von H entfernten Spiegel S auf, wird dort reflektiert, gelangt wieder über H und durch den Nicol N_3 in eine mit K_1 synchron gesteuerte zweite Kerrzelle K_2 und verläßt diese partiell (elliptisch) polarisiert. Der Polarisationsgrad des aus K_2 austretenden Lichtes kann mit einem Martensschen Polarimeter gemessen werden. Er hängt bei gleichbleibender optischer und elektrischer Justierung nur von $\Omega \cdot (t_l + \vartheta)$ ab. t_l ist hierbei die Zeit, die das Licht zum Zurücklegen der Strecke $K_1 - H - K_2$ braucht, ϑ die Zeit, die es für den Weg H—S—H benötigt, und Ω die Kreisfrequenz der Wechselspannungsquelle. Zur Messung einer Abklingzeit τ setzt man nun an die Stelle der halbdurchlässigen Platte H die zu untersuchende Substanz und regt sie durch das von L ausgehende intensitätsmodulierte Licht zum Leuchten an. Man beobachtet dann hinter K_2 einen bestimmten Polarisationsgrad, dem bei der Anordnung mit halbdurchlässiger Platte und Spiegel eine bestimmte Spiegelentfernung

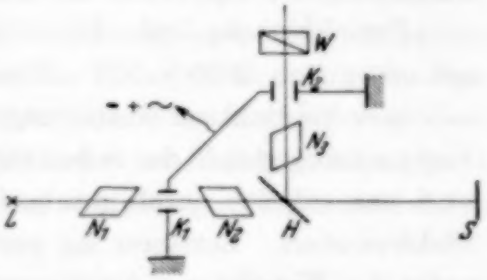


Fig. 1.

[1]) H. H. Hupfeld, ZS. f. Phys. **54**, 484, 1929.

mit der Lichtzeit ϑ entspricht. Zwischen τ und ϑ besteht der folgende Zusammenhang:

$$\cos\Omega(\vartheta + t_l) + \frac{\Omega\tau\sin\Omega t_l - \cos\Omega t_l}{1 + \Omega^2\tau^2} +$$

$$+ 0{,}104\left[\cos 2\Omega(\vartheta + t_l) + \frac{2\Omega\tau\sin 2\Omega t_l - \cos 2\Omega t_l}{1 + 4\Omega^2\tau^2}\right] = 0.$$

Diese Beziehung, deren Begründung hier nicht gegeben werden soll, gilt für Resonanzanregung und für die bei Hupfeld (l. c.) angegebene Justierung der Apparatur. Hat man also die Spiegelentfernung festgestellt, die den gleichen Polarisationsgrad hinter der zweiten Kerrzelle ergibt wie das zu untersuchende Resonanzlicht, so ist damit, falls Ω bekannt ist, durch die obige Beziehung τ bestimmt.

Eine ausführliche Begründung des ganzen Verfahrens wird — wie gesagt — in der erwähnten theoretischen Arbeit gegeben. Wegen der Justierung der Apparatur siehe auch H. H. Hupfeld (l. c.)

Der elektrische Teil. Die elektrische Anordnung lieferte eine Scheitelspannung von 2200 Volt[1]). Eine rein elektrische Kontrolle darüber, ob — wie es bei richtiger Justierung sein soll — die an den Kerrzellen liegende Vorspannung gleich der Scheitelspannung der hochfrequenten Schwingung war, war möglich durch gleichzeitiges Ablesen eines Voltmeters und eines Elektrometers. Letzteres lag parallel zu den beiden Kerrzellen und daher unter der Einwirkung der Spannung

$$V = V_1 + V_2\cos\Omega t.$$

Bei nicht zu großen Ausschlägen hatte es eine quadratische Charakteristik, d. h. der Winkel α des Ausschlages wuchs bei angelegter Spannung V so, daß

$$\alpha = \text{Const}\, V^2.$$

Das parallel zu den Kerrzellen liegende Instrument mußte sich infolgedessen auf den Winkel

$$\alpha = \text{Const}\,\overline{(V_1 + V_2\cos\Omega t)^2} = \text{Const}\,(V_1^2 + \tfrac{1}{2}V_2^2)$$

einstellen; man las einen Spannungswert V ab, der mit V_1 und V_2 in der Beziehung stand:

$$V^2 = V_1^2 + \tfrac{1}{2}V_2^2.$$

War, wie es sein sollte, $V_1 = V_2$, so mußte das mit Gleichspannung geeichte Elektrometer anzeigen:

$$V = \sqrt{\frac{3}{2}}\cdot V_1 = 1{,}225\,V_1.$$

Die Vorspannung V_1 konnte am Voltmeter abgelesen werden.

[1]) Die Senderöhren stellte die Osram-A.-G. freundlicherweise zur Verfügung.

Zur Füllung der Kerrzellen genügte es, das reinste, handelsübliche Nitrobenzol nach Durchgang durch ein Schottsches Ultrafilter zu verwenden. Das Durchschlagen der Zellen beim ersten Spannungsstoß wurde dadurch verhindert, daß die Anodenspannung nicht sofort von der unbelasteten Hochspannungsquelle auf den Sender geschaltet, sondern zuerst über einen dem inneren Widerstand der Röhren gleichen Widerstand zur Erde abgeleitet wurde. Erst von diesem Belastungswiderstand wurde die Spannung auf den Sender umgeschaltet, und zwar so, daß während des Schaltens einen Augenblick Sender und Widerstand gleichzeitig eingeschaltet waren.

Die Isolierfähigkeit des Nitrobenzols wurde im Laufe des Betriebes immer besser, dagegen änderte sich die Farbe der Flüssigkeit von Blaßgelb bis Braun, so daß diese öfter ausgewechselt werden mußte.

Die Lichtquelle. Als Lichtquelle diente zuerst die von Lochte-Holtgreven angegebene Natriumlampe[1]). Doch war es mit dieser nicht möglich, Resonanzstrahlung mit der nötigen Intensität anzuregen, da man die Lampe nur schwach belasten kann. Bringt man die Stromstärke in die Größenordnung von ½ bis 1 Amp., so dampft das Natrium von der Kathode weg, diese verliert ihre Aktivität und nach kurzer Zeit wird der Kathodenfall so groß, daß selbst bei angelegter Hochspannung nur noch einige Milliampere durch die Entladung gehen.

Nachdem eine Reihe von verschiedenen Modellen mit kalter Kathode nicht zum Ziel geführt hatten, gelang die Konstruktion einer Lichtquelle, die allen Anforderungen entsprach, mit Hilfe aktivierter Glühkathoden zusammen mit einem natriumfesten Spezialglas. Beides stellte die Osram A.-G. in liebenswürdiger Weise zur Verfügung[2]).

In Fig. 2 ist die Lampe schematisch in Grund- und Aufriß eingezeichnet. G ist die Glühkathode, K der durch einen Spalt S unterbrochene Entladungsraum, A die Anode, P ein zur Pumpe und einem Edelgasbehälter führendes Rohr; B und C sind Anschlüsse an eine Zirkulationspumpe. Die beiden zum Teil konischen Stücke K — sie sind, um mechanisch zusammenzuhalten, durch zwei (nicht eingezeichnete) dünne Stege miteinander verbunden — sind aus reinem Nickel gedreht und über die Glasrohransätze R_1 und R_2 lose darüber geschoben. Die Anode A ist ein Zylinder aus gewelltem Nickelblech. In N wurde ein einseitig offenes Glasröhrchen

---

[1]) Siehe Hupfeld, l. c.

[2]) Ich möchte auch an dieser Stelle nochmals Herrn Prof. Pirani und Herrn Dr. Ewest für die bereitwillige Hilfe und für wertvolle Ratschläge bestens danken.

mit reinem, entgastem Natrium mit der Öffnung nach unten eingebracht. Darauf wurde N oben zugeschmolzen und die ganze Lampe evakuiert. Durch Erhitzen des hinteren Teiles der Lampe schmolz das Natrium und floß auf den Boden des Kathodenraumes, worauf das Rohr N an der Verengung abgeschmolzen werden konnte. (Die ganze hintere Hälfte der Lampe bestand aus natriumfestem Glas.) Als Füllgas wurde Argon von etwa 2 mm Druck verwendet. (Ar ist günstiger als He oder Ne, da es bei der gleichen Spannung größere Stromstärken liefert.) Eine Quecksilber-Dampfstrahlpumpe brachte das Edelgas in dem durch Pfeile angedeuteten Sinn zur Zirkulation, wodurch — wie bei der Lampe von Lochte-Holtgreven — die Selbstumkehr der D-Linien verringert und ein Vordringen des Natriumdampfes in die vordere Glaskugel verhindert wurde. Die Vorderfläche dieser Glaskugel gestattete hinreichend gute optische Abbildung.

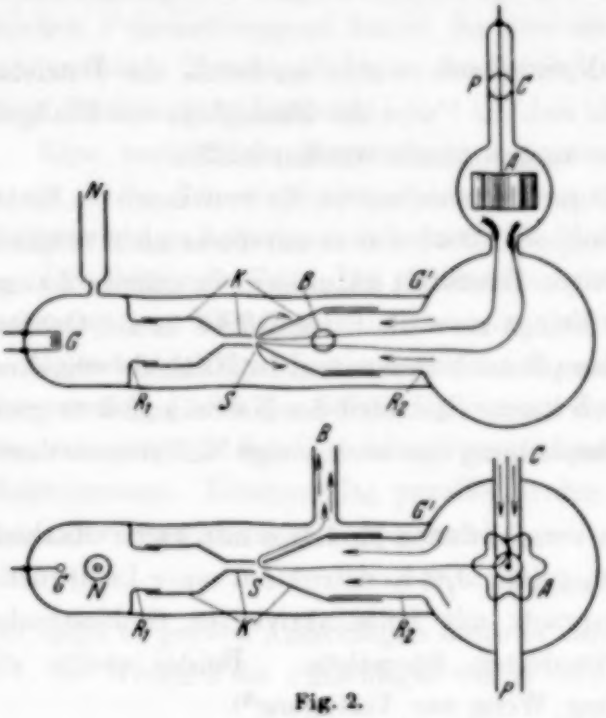


Fig. 2.

Die Lampe lag an 440 Volt und wurde mit 2,4 Amp. betrieben, was bei S einer Stromdichte von 6,2 Amp./cm² entsprach. Der hintere Teil bis zum Absaugrohr steckte in einem elektrischen Ofen und wurde auf 280° C geheizt. (Die Lampe nach Lochte-Holtgreven hatte bei maximaler Belastung eine Stromdichte von 1,5 Amp./cm² und eine Lebensdauer von etwa 1h. Bei einer Lampe ähnlicher Bauart, jedoch ganz aus (natriumfestem) Glas, wurde das vom Kathodenraum zum Spalt führende innere Rohr von 1 cm Durchmesser bei einer Stromdichte von 2 Amp./cm² so heiß, daß es sich abwärts bog.) Bei der hier beschriebenen Lampe waren alle Glasröhren weit genug, um eine zu große Erhitzung zu vermeiden. Möglichst groß wurde besonders der Durchmesser des Rohrstückes R_2 gewählt, um für das Licht einen hinreichend großen Austrittswinkel freizugeben. Das Stück K wird wegen der guten metallischen Wärmeleitung auch an den Enden ziemlich heiß und darf daher nicht zu nahe an die empfindliche

Stelle G' heranreichen. (Auch die Anode, die, wenn man ihre Oberfläche nicht groß genug macht, gelbglühend werden kann, darf nicht zu nah an G' gebracht werden.) Die metallische Wärmeleitung und -abstrahlung dürfte auch der Grund sein, warum diese Lampe von außen geheizt werden muß, um auf hinreichend hohen Natriumdampfdruck zu kommen, während bei einer Konstruktion, die kein Metall enthält, die Temperatur ohne äußere Heizung so hoch wird, daß das Glas innen weich wird. Es ist übrigens günstig, die Lampe schon vor dem Zünden zu heizen, da dann die Entladung sofort stabil brennt und sich weniger leicht an nicht aktivierte Stellen der Kathode ansetzt (was zu deren rascher Zerstörung führen würde).

In die Zirkulationsleitung eingeschaltet war eine Kugel mit zwei einander im Abstand von 0,5 cm gegenüberstehenden klötzchenförmigen Elektroden aus reinem Magnesium. Durch einen Lichtbogen, der zwischen diesen Elektroden gezündet werden konnte, war es möglich, das vorbeiströmende Edelgas in kaum einer Minute von den im Laufe des Betriebes angenommenen Verunreinigungen wieder zu befreien. Diese Vorrichtung funktionierte gut, wenn der Lichtbogen sofort zündete; bildete sich aber eine Glimmentladung, so hatte diese genau die entgegengesetzte Wirkung: die Elektroden gaben in kurzer Zeit solche Mengen von Fremdgasen ab, daß die Lampe von neuem gefüllt werden mußte. Die Magnesiumklötzchen waren auf den durch das Glas durchgeführten Wolframdraht aufgeklemmt. Von der Durchführung bis knapp zu dem Magnesiumstück mußte der Draht durch ein dünnes, einseitig offenes Glasröhrchen elektrostatisch geschützt werden (Fig. 3). Ein solcher Schutz ist bei Verwendung von kalten Elektroden bei Entladungen in Edelgasen fast immer nötig, da sich der Lichtbogen mit Vorliebe an die Einführung der Elektroden knapp an der Glaswand ansetzt, wobei diese natürlich sofort springt.

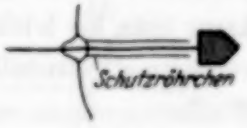


Fig. 3.

Die beschriebene Lichtquelle war von ausreichender Intensität, um zusammen mit dem im folgenden zu beschreibenden lichtstarken Polarimeter alle an der Resonanzstrahlung vorzunehmenden Messungen zu ermöglichen.

Das Polarimeter. Das Martenssche Polarimeter besteht bekanntlich im wesentlichen aus einem Wollastonprisma W (Fig. 1) und einem (in Fig. 1 nicht eingezeichneten) drehbaren Nicol, mit dem das Intensitätsverhältnis der beiden Bilder durch Einstellung auf gleiche Helligkeit ausgemessen werden kann. Die Hauptschwingungsrichtung des einen Gesichtsfeldes des Wollastonprismas wird parallel zu der des Nicols N_3 gestellt. Die in

diesem Gesichtsfeld beobachtbare Intensität soll $\overline{J^{\parallel}}$ genannt werden. (Die Bezeichnungen sind im Hinblick auf die erwähnte theoretische Arbeit gewählt.) Die Intensität in dem anderen Gesichtsfeld (dessen Hauptschwingungsrichtung zu der von N_3 gekreuzt ist) soll mit $\overline{J^{\times}}$ bezeichnet werden. Nun kann man sich leicht überlegen, daß mindestens die Hälfte der Intensität durch den Photometernicol verlorengeht, was höchst unerwünscht ist, wenn die zur Verfügung stehende Intensität ohnehin schon so klein ist, daß man bei direkter Betrachtung des Wollastonprismas (d. h. ohne Photometernicol) die beiden Bilder gerade eben noch wahrnehmen kann.

Nun könnte man zwar die Frequenz Ω des Senders so wählen, daß sich für das zu untersuchende Material gerade das Intensitätsverhältnis $\overline{J^{\times}}/\overline{J^{\parallel}} = 1$ einstellt. Experimentell wäre es aber zu schwierig, bei der nötigen elektrischen Justierung die Frequenz stetig veränderlich zu machen. Hingegen kann man sie leicht so wählen, daß sich sehr annähernd das Intensitätsverhältnis 1 einstellt. Ein lichtstarkes Photometer hätte man nun in einem Wollastonprisma zusammen mit einer Einrichtung, die es gestattet, durch meßbare Schwächung den kleinen Intensitätsüberschuß des einen Gesichtsfeldes zu vernichten, ohne die Intensität des anderen zu beeinflussen (denn es soll ja so wenig als möglich verlorengehen). Eine Einrichtung, die diese Bedingungen sehr weitgehend erfüllt, wäre ein parallel zur optischen Achse geschnittener, stark dichroitischer Kristall. Ein solcher absorbiert bekanntlich sehr verschieden stark, je nachdem, ob man senkrecht oder parallel zur optischen Achse polarisiertes Licht durch ihn hindurchschickt. Dieses unterschiedliche Verhalten ist um so ausgeprägter, je dicker der Kristall ist. Eine Platte variabler Dicke bilden nun zwei gegeneinander verschiebbare Keile. Setzt man diese vor das Wollastonprisma, und zwar die Hauptabsorptionsrichtung parallel zur Polarisationsrichtung des helleren Gesichtsfeldes, so muß es, falls der Intensitätsunterschied nicht zu groß ist, möglich sein, durch geeignete Dickeneinstellung des Doppelkeiles die beiden Gesichtsfelder auf gleiche Helligkeit zu bringen und zwar im wesentlichen nur unter Schwächung des einen.

Ein für den geschilderten Zweck besonders geeigneter Kristall ist der Turmalin. Aus Daten, die dem Handbuch der Mineralogie von Hintze entnommen wurden, ergibt sich folgendes: Will man dem festen Keil eine Oberfläche von 1×1 cm^2 geben, so muß der bewegliche Keil eine Länge von $l = 3{,}95$ cm und der feste eine Dicke von $d = 0{,}0118$ cm haben (Fig. 4), wenn man Intensitätsverhältnisse in einem Bereich von $\overline{J^{\times}}/\overline{J^{\parallel}} = 1{,}33$

bis 3,00 noch ausgleichen will. (Das entspricht am Martensschen Polarimeter Einstellwinkeln von 49° bis 60°.) Natürlich bleibt die Intensität $\overline{J^{\parallel}}$ nicht ganz erhalten, aber sie wird wirklich nur sehr wenig geschwächt. Beim Ausgleich von $\overline{J^{\times}}/\overline{J^{\parallel}} = 3{,}00$ z. B. geht von $\overline{J^{\parallel}}$ 16% verloren, beim Ausgleich von $\overline{J^{\times}}/\overline{J^{\parallel}} = 1{,}33$ nur 5%.

Leider gestatteten die Mittel des Instituts nicht die Anschaffung der nötigen Turmalinkristalle. Nach einem Vorschlag von Herrn A. F. Turner wurde daher eine etwas andere Ausgleichsmethode angewandt, bei der man mit einer einzigen dünnen Platte auskommt; allerdings steht diesem Vorteil der Nachteil etwas größerer Lichtverluste gegenüber.

Die Turmalinplatte, die wieder parallel zur optischen Achse geschnitten sein muß, wird im Martensschen Polarimeter an die Stelle des Photometernicols gesetzt, so daß sie um eine auf ihrer Ebene senkrecht stehende Achse

Fig. 4.

Fig. 5.

gedreht werden kann. Es sei in Fig. 5 k_2 die Richtung der (in der Ebene der Turmalinplatte liegenden) optischen Achse, k_1 die darauf senkrechte Richtung. Dann wird bei Turmalin in der Richtung k_2 schwingendes Licht schwach, in der Richtung k_1 schwingendes Licht stark absorbiert. k_2 bzw. k_1 soll gleichzeitig die Durchlässigkeit bezeichnen, d. h. die Intensität, die bei Einfall von in der betreffenden Richtung schwingendem Licht der Intensität 1 durchgelassen wird. Es sei ferner $\mathfrak{q}$ der Lichtvektor des linken, $\mathfrak{p}$ der des rechten Gesichtsfeldes des Wollastonprismas, so daß

$$\overline{\mathfrak{q}^2} = \overline{J^{\times}}, \quad \overline{\mathfrak{p}^2} = \overline{J^{\parallel}}.$$

(Durch Überstreichen soll aus einer Größe ihr Mittelwert über die Zeit $2\pi/\Omega$ werden.) Um nun auszurechnen, wieviel von dem z. B. in der Richtung von $\mathfrak{q}$ schwingenden Licht durch die Turmalinplatte durchgelassen wird, zerlegt man den Vektor $\mathfrak{q}$ in Komponenten nach den Richtungen k_1 und k_2 und addiert die von diesen beiden Polarisationsrichtungen durchgelassenen Intensitäten. Von der Intensität $\overline{J^{\times}}$ bzw. $\overline{J^{\parallel}}$ läßt die Turmalinplatte also durch:

$$i^{\times} = k_1 \overline{\mathfrak{q}^2} \sin^2\chi + k_2 \overline{\mathfrak{q}^2} \cos^2\chi,$$

$$i^{\parallel} = k_1 \overline{\mathfrak{p}^2} \cos^2\chi + k_2 \overline{\mathfrak{p}^2} \sin^2\chi.$$

Stellt man den Winkel χ so ein, daß beide Gesichtsfelder gleich hell werden, so ist $i^{\times} = i^{\shortparallel}$ und man erhält die Bedingungsgleichung:

$$\overline{J^{\times}}\,(k_1 \sin^2\chi + k_2 \cos^2\chi) = \overline{J^{\shortparallel}}\,(k_1 \cos^2\chi + k_2 \sin^2\chi).$$

Nach Division durch $k_2 \cos^2\chi$ und Auflösung nach $\mathrm{tg}^2\chi$ wird hieraus schließlich:

$$\mathrm{tg}^2\chi = \frac{k\overline{J^{\shortparallel}} - \overline{J^{\times}}}{k\overline{J^{\times}} - \overline{J^{\shortparallel}}} \qquad \left[k = \frac{k_1}{k_2}\right]. \tag{*}$$

Für ein Nicolsches Prisma an Stelle der Turmalinplatte wäre $k = 0$. Für diesen Fall geht (*) über in die Formel für das Martenssche Polarimeter:

$$\mathrm{tg}^2\,\Phi = \frac{\overline{J^{\times}}}{\overline{J^{\shortparallel}}}. \tag{**}$$

Für die Drehwinkel 0 und 90° wirkt die Turmalinplatte genau so wie der Doppelkeil: Von der einen Polarisationsrichtung wird sehr viel absorbiert, von der anderen fast gar nichts. In jeder Zwischenstellung des Drehwinkels wird leider von beiden ein Teil absorbiert (allerdings immer noch beträchtlich weniger als durch einen Nicol). Um die Messungen mit der Turmalinplatte mit der durch das Martenssche Polarimeter empirisch aufgenommenen Spiegelkurve, d. h. der Abhängigkeit $\Phi(\vartheta)$, vergleichen zu können, ist es nötig, χ mit Φ in Zusammenhang zu bringen, wobei wieder χ der für ein und denselben Polarisationsgrad sich ergebende Drehwinkel des Turmalinpolarimeters, Φ der des Martensschen Polarimeters sein soll. Dies geschieht durch die beiden Gleichungen (*) und (**). Aus ihnen folgt:

$$\mathrm{tg}^2\,\Phi = \frac{k + \mathrm{tg}^2\chi}{k\,\mathrm{tg}^2\chi + 1}.$$

Die Konstante k für die verwendete Turmalinplatte wurde aus Vergleichsmessungen mit dem Martensschen Polarimeter bestimmt. Einem Winkel von $\chi = 0°$ entspricht ein Wert von $\Phi = 37°$, woraus sich für $k = \mathrm{tg}\,37° = 0{,}57$ ergibt. Den gleichen Wert erhält man aus $\chi = 90°$ und dem entsprechenden $\Phi = 53°$ $(1/k = \mathrm{tg}^2\,53° = 1{,}74,\ k = 0{,}57)$.

Meßergebnisse. Gemessen wurde die Abklingzeit der Na-Resonanzstrahlung einmal bei Zusatz eines auslöschenden Gases (N_2) und einmal bei Zusatz eines nicht auslöschenden Edelgases (He). Unmittelbar nach jeder der beiden Meßreihen wurde bei derselben Justierung eine solche für reines Na aufgenommen. Die Messungen folgten in gleichen Zeitabständen von 8 bis 10 Minuten aufeinander, so daß das Nitrobenzol der Kerrzellen am Anfang jeder Messung die gleiche Temperatur hatte. Am Anfang (nach

einigen Blindmessungen) und am Ende jeder Meßreihe wurde die Einstellung Φ_0 des Martensschen Polarimeters für $\vartheta = 0$ notiert. Bei der Aufnahme der Spiegelkurve (Fig. 6) wurde gleichfalls zwischen je zwei Meßwerten zur Kontrolle der Drehwinkel Φ_0 bestimmt und der vorhergehende Meßwert mittels dieses Φ_0-Wertes auf ein $\Phi_0 = 63^0$ reduziert. D. h.: Folgte auf einen Winkel von beispielsweise 50^0 ein $\Phi_0 = 60^0$, so wurde in die Spiegelkurve nicht 50^0, sondern $63/60 \cdot 50^0 = 52{,}5^0$ eingetragen. Die gleiche Reduktion auf $\Phi_0 = 63^0$ wurde auch bei den eigentlichen Messungen am Natrium vorgenommen.

In den Tabellen 1 bis 3 ist χ der Drehwinkel für die Turmalinplatte, Δ der mittlere Fehler einer Messung von χ, Φ der entsprechende Drehwinkel für das Martenssche Polarimeter, Φ_{red} derselbe Winkel nach der Reduktion auf $\Phi_0 = 63^0$, w die Entfernung $H-S$ (Fig. 1) in Metern. $2\,w/c = \vartheta$ ist die Zeit, die das Licht (hin und zurück) für diesen Weg braucht, und daher $\Omega\vartheta = \dfrac{4\pi w}{\Lambda} = 0{,}433\,w$ (es war Λ, die Wellenlänge des Senders, gleich 29 m). Die Entfernung von der ersten Kerrzelle bis zur halbdurchlässigen Platte und von dieser zur zweiten Zelle entsprach einer optischen Weglänge von etwa 1,50 m, was einem Ωt_1 von $1{,}50 \cdot \dfrac{2\pi}{\Lambda} = 0{,}325$ gleichkommt.

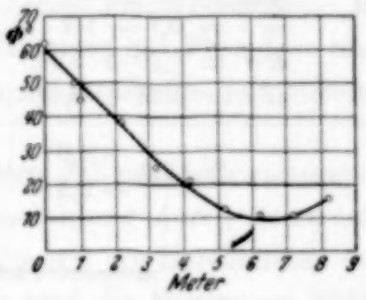


Fig. 6.

Tabelle 1.

Na + 2,5 mm N_2 (135°)			Na (136°)		
χ	Δ	Δ^2	χ	Δ	Δ^2
73	17	289	40	6	36
63	5	25	20	14	196
50	6	36	40	6	36
57	1	1	37	3	9
48	8	64	27	7	49
47	9	81	40	6	36
Summe 338	—	496	Summe 204	—	362
$\chi = 55{,}5^0 \pm 10^0$			$\chi = 34^0 \pm 8{,}5^0$		
$\Phi = 48^0 \pm 2{,}5^0$			$\Phi = 42^0 \pm 2{,}5^0$		
$\Phi_{red} = 50^0 \pm 2{,}5^0$			$\Phi_{red} = 44{,}5^0 \pm 2{,}5^0$		
$w = 0{,}5 \div 1{,}5$			$w = 0{,}9 \div 2{,}1$		
$\Omega\vartheta = 0{,}22 \div 0{,}65$			$\Omega\vartheta = 0{,}39 \div 0{,}91$		
$\Omega\tau = 0{,}18 \div 0{,}38 \div 0{,}64$			$\Omega\tau = 0{,}33 \div 0{,}64 \div 1{,}12$		
$\tau = \left(5{,}8\ {}^{+\,4{,}1}_{-\,3{,}0}\right) \cdot 10^{-9}$ sec			$\tau = \left(9{,}9\ {}^{+\,7{,}3}_{-\,4{,}8}\right) \cdot 10^{-9}$ sec		

Tabelle 2.

Na + 12 mm He (132°)			Na (135°)		
χ	Δ	Δ^2	χ	Δ	Δ^2
49	2	4	50	5	25
42	5	25	33	12	144
56	6	36	45	0	0
40	7	49	45	0	0
44	3	9	50	5	25
49	2	4	50	5	25
Summe 280	—	127	Summe 273	—	219

$\chi = 47^0 \pm 5^0$
$\Phi = 45^0 \pm 1{,}5^0$
$\Phi_{red} = 48^0 \pm 1{,}5^0$
$w = 0{,}7 \div 1{,}7$
$\Omega\,\vartheta = 0{,}30 \div 0{,}74$
$\Omega\,\tau = 0{,}25 \div 0{,}47 \div 0{,}78$

$\tau = \left(7{,}2 \begin{matrix} +4{,}0 \\ -3{,}4 \end{matrix}\right) \cdot 10^{-9}$ sec

$\chi = 45^0 \pm 7^0$
$\Phi = 45^0 \pm 2^0$
$\Phi_{red} = 47^0 \pm 2^0$
$w = 0{,}8 \div 1{,}8$
$\Omega\,\vartheta = 0{,}35 \div 0{,}78$
$\Omega\,\tau = 0{,}30 \div 0{,}52 \div 0{,}84$

$\tau = \left(8{,}0 \begin{matrix} +4{,}9 \\ -3{,}4 \end{matrix}\right) \cdot 10^{-9}$ sec

Tabelle 3.

Na (134°)		
χ	Δ	Δ^2
42	18	324
56	4	16
59	1	1
68	8	64
56	4	16
77	17	289
Summe 358	—	710

$\chi = 60^0 \pm 12^0$
$\Phi = 49^0 \pm 3^0$
$\Phi_{red} = 47^0 \pm 3^0$
$w = 0{,}7 \div 1{,}8$
$\Omega\,\vartheta = 0{,}30 \div 0{,}78$
$\Omega\,\tau = 0{,}25 \div 0{,}50 \div 0{,}84$

$\tau = \left(7{,}7 \begin{matrix} +5{,}2 \\ -3{,}9 \end{matrix}\right) \cdot 10^{-9}$ sec

Der in den Tabellen 1 bis 3 angegebene Bereich für w entspricht der Summe der bei der Messung von χ und beim Aufnehmen der Spiegelkurve begangenen mittleren Fehler einer Einzelmessung. Bei letzterer beträgt dieser $\pm 3^0$. In Tabelle 1 z. B. entspricht der angegebene Bereich von w

einem mittleren Fehler von $\pm 2{,}5^0 \pm 3^0 = \pm 5{,}5^0$. Diese durch Addition der mittleren Fehler von Einzelmessungen entstandenen Werte können als äußerste Fehlergrenzen angesehen werden, denn berechnet man nach den Vorschriften der Ausgleichsrechnung den *mittleren* Fehler, so ergibt sich ungefähr ein Drittel davon. Bei der Bestimmung von $\Omega\tau$ aus $\Omega\vartheta$ werden die Fehlergrenzen noch weiter, denn die mittlere Steilheit der Funktion $\Omega\tau$ ($\Omega\vartheta$) ist größer als 1. Wieviel das ausmachen kann, sieht man am deutlichsten bei den Werten für Na in Tabelle 1. Hier entspricht einem $\Omega\vartheta$-Bereich von 0,52 ein $\Omega\tau$-Bereich von 0,79. Die mittlere der für $\Omega\tau$ angegebenen drei Zahlen entspricht dem arithmetischen Mittel der beiden äußersten $\Omega\vartheta$-Werte. Da die Kurve $\Omega\tau$ ($\Omega\vartheta$) für große $\Omega\vartheta$ steiler verläuft als für kleine, liegt der wahrscheinliche Wert von $\Omega\tau$ nicht in der Mitte des durch den ersten und dritten Wert angegebenen Fehlerbereiches. In den Tabellen 1 und 2 sind links die Daten für Natrium mit Fremdgas und rechts die für die unmittelbar darauffolgende Kontrollreihe mit reinem Natrium eingetragen.

Über die Ergebnisse ist im allgemeinen zu sagen, daß sie den Erwartungen entsprechen. Bei Auslöschung der Resonanzstrahlung durch Stickstoff vom Halbwertsdruck war nach Stern und Volmer[1]) ein Herabsinken der Lebensdauer auf die Hälfte zu erwarten. Nun sind die Messungen leider nicht genau genug, um festzustellen, ob sich diese Erwartung quantitativ bestätigt; qualitativ kann man das ohne Zweifel annehmen, denn für den relativen Wert zweier aufeinanderfolgender Meßreihen sind die Fehler wesentlich kleiner. In das Verhältnis zweier unmittelbar aufeinander gemessener Größen geht nämlich der Fehler der Spiegelkurve praktisch nicht mit ein. Unter Berücksichtigung der Fehler von χ allein ergibt sich nach den Werten der Tabelle 1:

$$\frac{\tau_{Na+N_2}}{\tau_{Na}} = \frac{5{,}8\begin{cases}+1{,}9\\-1{,}6\end{cases}}{9{,}9\begin{cases}+3{,}0\\-2{,}5\end{cases}}.$$

Hier und bei dem folgenden Bruch sind wieder die mittleren Fehler kleiner und zwar um etwas mehr als die Hälfte.

Für das stark verbreiternde, aber nicht auslöschende Helium (der Druck war 12 mm) wurde

$$\frac{\tau_{Na+He}}{\tau_{Na}} = \frac{7{,}2\begin{cases}+1{,}6\\-1{,}4\end{cases}}{8{,}0\begin{cases}+1{,}8\\-1{,}4\end{cases}}.$$

[1]) l. c.

Dem innerhalb der Fehlergrenzen liegenden Unterschied von 10% zwischen Nenner und Zähler dürfte keine reelle Bedeutung zukommen, so daß man sagen kann, daß es Stöße zwischen den Gasatomen geben muß, die zwar die Spektrallinie verbreitern, aber weder auslöschen noch die Lebensdauer verändern (s. V. Weisskopf, l. c.).

Rechnet man aus den drei angegebenen Werten für reines Na den wahrscheinlichsten Wert aus, indem man unter Benutzung der reziproken Quadrate der mittleren Fehler als Gewichte deren Mittelwert bestimmt, so ergibt sich für τ_{Na}:

$$\tau_{Na} = \left(8{,}2 \begin{matrix} + 3{,}2 \\ - 2{,}2 \end{matrix}\right) \cdot 10^{-9}\,\text{sec}.$$

Die angegebenen Grenzen sind das Dreifache des mittleren Fehlers und dürften somit hinreichend weit gesteckt sein. Der von Hupfeld[1]) gefundene Wert für Na war $(1{,}5 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-8}$ sec, also wesentlich größer. Das dürfte daran liegen, daß Hupfeld bei viel höheren Dampfdrucken gemessen hat — er gibt als Temperatur 190 bis 200° C an —, bei denen die wiederholte Reemission sicher schon eine Rolle spielt und eine größere Lebensdauer vortäuschen kann[2]). Leider gibt Hupfeld nicht an, wie er zu den Fehlergrenzen von $\pm 0{,}3 \cdot 10^{-8}$ sec kommt; in Anbetracht seiner Meßmethode — er arbeitete ohne Photometernicol und änderte nur die Frequenz des Senders in diskreten Intervallen, bis beide Gesichtsfelder des Wollastonprismas gleich hell wurden — scheinen diese recht eng gefaßt zu sein. Er setzt ferner $\tau = \vartheta$. Falls seine Apparatur richtig justiert war, entspricht gleicher Helligkeit der beiden Gesichtsfelder ein Drehwinkel von 45° und dieser einem $\Omega\vartheta \approx 0{,}7$. In der Nähe dieses $\Omega\vartheta$-Wertes ist in der Tat $\Omega\tau \approx \Omega\vartheta$, so daß also in diesem Falle aus der Gleichsetzung von τ und ϑ kein größerer Fehler entstehen kann.

Das Vorhandensein der „Lichtquantendiffusion" konnte im Laufe der hier beschriebenen Versuche bestätigt werden; es zeigte sich bei allmählicher Erhöhung der Temperatur des Resonanzgefäßes von 170° an ein merkliches Längerwerden der Abklingzeit. Die Versuche wurden nur qualitativ durchgeführt.

Ferner ließ sich durch gleichfalls qualitative Versuche eine Entscheidung über die Natur der von P. Pringsheim und A. Jabłoński[3]) entdeckten „D-Fluoreszenz" erbringen. Die für die anderen Versuche verwendete

[1]) l. c.

[2]) Literatur bei C. Kenty, Phys. Rev. **40**, 633, 1932.

[3]) A. Jabłoński u. P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **73**, 281, 1931; **70**, 593, 1931.

Natriumlampe war für diesen Zweck nicht sehr geeignet, denn hier kommt es ja auf große Intensität in den Linienflanken der erregenden Lichtquelle — und nicht in der Linienmitte — an. Trotzdem war die Intensität ausreichend, um festzustellen, daß die (bei einer Temperatur von 300° C) gemessene Abklingzeit dieser Strahlung gleich oder größer als die der Resonanzstrahlung sein muß. Eine scheinbare Verlängerung der Lebensdauer durch Quantendiffusion kommt hier nicht in Betracht, da das Leuchten in dem Resonanzgefäß einen scharfen Strahl bildet, was eben ein Zeichen dafür ist, daß wiederholte Absorptions- und Reemissionsakte nicht vorkommen. Es kann sich demnach bei der „*D*-Fluoreszenz" auf keinen Fall um Streuung handeln, denn dann hätte sich die Lebensdauer Null ergeben, was sehr deutlich zu merken gewesen wäre. Genau genommen kann man bei Streuung nicht von einer Lebensdauer sprechen; man kann aber sagen, daß sich in bezug auf die Phasenverhältnisse (und auf diese allein kommt es — wie in dem schon mehrfach erwähnten theoretischen Teil dieser Arbeit gezeigt wird — bei allen Fluorometern an) Streuung genau so verhält wie Resonanzstrahlung mit verschwindender Abklingzeit, d. h. unendlich großer Dämpfung.

Zum Schluß muß noch bemerkt werden: Bei der Gaviolaschen Methode wird das Atom in einem stationären Zustand beobachtet, und aus gewissen Phasenverschiebungen werden Schlüsse auf die Konstante τ gezogen. Diese sind eindeutig, wenn man dem Atom die für den linearen Oszillator gültige Voraussetzung zugrundelegt, daß es (bei Resonanzanregung) der bekannten Schwingungsdifferentialgleichung mit den zwei Parametern Eigenfrequenz und Dämpfung gehorcht. Verhält sich das Atom anders, d. h. sind zur Beschreibung des in Betracht kommenden stationären Zustandes mehr als diese zwei Parameter erforderlich, so gibt der auf die beschriebene Weise bestimmte τ-Wert die Abklingzeit nur in der Näherung wieder, in der diese zwei Parameter allein zur Beschreibung ausreichen. Bei den Messungen am reinen Na hat man ein ungestörtes Atom vor sich und es gelten sicher alle (im theoretischen Teil dieser Arbeit gemachten) Voraussetzungen. Der Dopplereffekt, der immer vorhanden ist, kommt nur einer kleinen Änderung in der Linienform der erregenden Lichtquelle gleich und beeinflußt, wie man zeigen kann, das Resultat nicht.

Daß man bei Zusatz eines auslöschenden Fremdgases das Atom als linearen Oszillator mit erhöhter Dämpfung auffassen darf, ist *wellenmäßig* bisher noch nicht gezeigt worden; desgleichen wäre es zur korrekten Deutung des für Na mit Heliumzusatz erhaltenen Meßergebnisses nötig, das Verhalten des Atomverbandes bei der hier verwendeten Anregungsart wellen-

mäßig zu berechnen, was auf Grund der zitierten Arbeit von V. Weisskopf leicht durchführbar sein dürfte.

Anhang.

Die größte Fehlerquelle am ganzen Fluorometer bilden die Kerrzellen. Sie werden nach Anlegen der hochfrequenten Spannung in kurzer Zeit warm, so daß immer nur einige Sekunden beobachtet werden kann (denn mit der Temperatur des Nitrobenzols ändert sich stark dessen Dielektrizitäts- und Kerrkonstante und damit die ganze Justierung). Ein Versuch, die Kerrzelle durch eine andere, exakter arbeitende Vorrichtung zu ersetzen, führte zwar nicht zu dem gewünschten Erfolg, soll aber, da er an sich ganz interessant ist, kurz beschrieben werden.

Wird ein Quarzkristall komprimiert oder dilatiert, so ändert er seine Doppelbrechung. Stellt man zwei parallel zur optischen Achse geschnittene, genau gleich dicke, Quarzplatten so hintereinander auf, daß ihre Ebenen parallel, ihre optischen Achsen aber normal zueinander stehen, so verhalten sie sich für senkrecht durchtretende Lichtstrahlen wie ein optisch isotropes Medium. Stellt man die beiden Platten in geeigneter Weise zwischen gekreuzte Nicols, so geht erst dann durch die ganze Anordnung Licht hindurch, wenn man die Doppelbrechung der einen Platte ändert. Geschieht dies periodisch, so hat man denselben Effekt wie beim Anlegen einer Wechselspannung an zwischen gekreuzten Nicols befindliche Kerrzellen. Experimentell läßt sich eine periodische Kompression und Dilatation verwirklichen, indem man durch Anlegen eines hochfrequenten elektrischen Feldes den einen Quarz Piezoschwingungen ausführen läßt.

Die Versuche wurden mit zwei dünnen, quadratischen, hochglanzpolierten Quarzblättchen der Eigenfrequenz $\nu = 7{,}14 \cdot 10^6$ durchgeführt, welche von der Firma Loewe-Radio (Berlin-Steglitz) in präzisester Ausführung freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurden. Das schwingende Blättchen stand senkrecht (und lose) mit dem Rand zwischen zwei Kondensatorplatten — wie es Fig. 7 (von oben gesehen) zeigt. Der größte Teil des Blättchens blieb für die Durchsicht frei. Geriet dieses nun in Schwingungen, so bildeten sich stehende Wellen auf seiner Oberfläche und durch die Stellen größter Kompression bzw. Dilatation wurde Licht durchgelassen[1]). Die Fig. 8ff. zeigen das durch den Analysatornicol hindurch photographierte schwingende Blättchen. Man sieht, daß die Schallwellenlänge im Quarz

Fig. 7.

[1]) Ähnliche Versuche bei E. P. Tawil, C. R. **183**, 1099, 1926.

— deren nach den verschiedenen Richtungen verschiedener Wert sich übrigens aus den Aufnahmen bestimmen läßt — zu klein ist, um an der Stelle eines Schwingungsbauches genügend Licht durchzulassen. Nun ist anzunehmen, daß alle Punkte des Kristalls gleichzeitig durch die Ruhelage gehen, so daß auch ein Lichtbündel, das die ganze Plattenoberfläche durchsetzt, periodisch unterbrochen werden müßte. Versuche, durch Hin- und Zurückschicken eines Lichtstrahles durch denselben schwingenden Verschluß

Fig. 8.

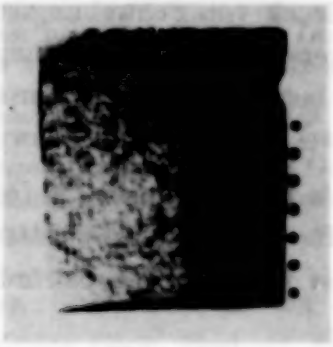


Fig. 9.

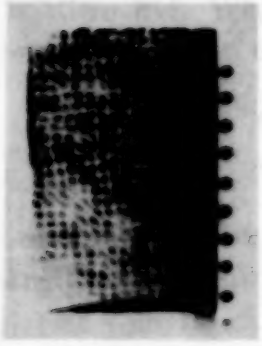


Fig. 10.

Fig. 11.

eine Spiegelkurve aufzunehmen, scheiterten an der zu geringen *Flächenhelligkeit*. Um Schwingungsbäuche zu erzielen, die in ihrer Ausdehnung eine Öffnung von derselben Größe ergäben, wie sie die hier verwendeten Kerrzellen hatten, müßte man eine vier- bis fünfmal kleinere Frequenz anwenden. Von einer Frequenz von $1{,}5 \cdot 10^6$ aufwärts aber wäre die Einrichtung ein idealer Kerrzellenersatz, denn der Quarz läßt sich leicht stundenlang mit vollkommener Konstanz im Schwingen erhalten.

Die verwendeten Quarzplatten hatten mehrere, in der Frequenz unmittelbar benachbarte Eigenschwingungen, die man bei kleiner Änderung

der elektrischen Konstanten des Senders sprunghaft ineinander überführen konnte. Fig. 8 und 9 zeigen die zu zwei solchen Nachbarfrequenzen gehörigen Schwingungsbilder. Hin und wieder stellte sich beim Übergang auf die Nachbarfrequenz ein labiler Zwischenzustand ein, der manchmal auf die eine, manchmal auf die andere Frequenz übersprang und schwer zu reproduzieren war. Es zeigten sich dabei die mannigfaltigsten Schwingungsformen, von denen viele festgehalten werden konnten. Diese labilen Zustände waren meist von einem leisen Klirren begleitet. Sie machen den Eindruck von Schwebungserscheinungen und kommen möglicherweise durch irgendeine Wechselwirkung zwischen der schwingenden Quarzscheibe und den benachbarten Kondensatorplatten zustande. Die Fig. 10 und 11 zeigen zwei dieser labilen Schwingungsformen.

Herrn Prof. P. Pringsheim, der die Anregung zu dieser Arbeit gab, bin ich für sein dauerndes Interesse an deren Fortgang sowie für vielen wertvollen Rat und liebenswürdige Unterstützung zu großem Dank verpflichtet.

Auch Herrn Prof. Karolus möchte ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen für die freundlichen Ratschläge und Hinweise, die er mir bezüglich Konstruktion und Behandlung der Kerrzellen gab.

(Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken Eindhoven-Holland.)

Der Gradient in der positiven Quecksilbersäule.

Von **W. Elenbaas** in Eindhoven, Holland.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 23. August 1932.)

Bei 100° wird der Gradient in der Hg-Säule als Funktion von Durchmesser und Stromstärke bestimmt. Die Messungen können mit einer maximalen Abweichung von 4% durch $G = \frac{C}{D^a i^b}$ wiedergegeben werden (D = Durchmesser, i = Stromstärke). Für andere Temperaturen werden die Größen a, b und C weniger genau bestimmt. Mit zunehmender Temperatur nehmen b und C zu, während a abnimmt.

Güntherschulze[1]) untersuchte den Gradienten in der positiven Säule verschiedener Gase. Für mehratomige Gase fand er die Formel

$$G = \frac{C \lambda^{-2/3}}{D^{1/3}}, \tag{1}$$

wo λ die mittlere freie Weglänge und D den Rohrdurchmesser darstellt. Für einatomige Gase gibt Güntherschulze an:

$$G = \frac{C}{D\left(1 + a\frac{i}{D}\right)}. \tag{2}$$

Hier tritt also eine Abhängigkeit von der Stromstärke auf, während die Druckabhängigkeit verschwindet. Wie Güntherschulze zeigt, gilt die Unabhängigkeit vom Druck für Quecksilber nur unterhalb eines Druckes von ungefähr 0,15 mm, das ist also bis ungefähr 90°. Die bei den Edelgasen gefundene Formel (2) wurde an Quecksilber durch nur drei Gradientmessungen geprüft, wobei i/D konstant gehalten wurde.

Schon im Jahre 1904 hat Wills[2]) den Gradienten in der Hg-Säule gemessen und eine freilich verwickelte Formel angegeben (vier Konstanten, welche ihren Wert bei einem noch von Strom und Durchmesser abhängigen Druck plötzlich ändern). Diese Messungen sind nicht mit der Formel von Güntherschulze zu beschreiben. Für 1 mm Druck variiert für $i/D = 1$ das Produkt $D \cdot G$ von 0,74 für $D = 1$ cm bis 2,60 für $D = 8$ cm, während

[1]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **41**, 718, 1927; **42**, 763, 1927.
[2]) A. P. Wills, Phys. Rev. **19**, 65, 1904.

Güntherschulze bei niedrigerem Druck einen konstanten Wert für $D \cdot G$ findet, wenn i/D konstant gehalten wird.

Wir maßen den Gradienten in Quecksilbersäulen von 1,22 bis 5,5 cm Durchmesser bei 83, 100, 115, 200 und 300°, während in dem weitesten Rohr die Stromstärke von 0,2 bis 9 Amp. und in den engeren Rohren von 0,2 bis 3 Amp. variiert wurde. Die genauesten Messungen wurden bei 100° ausgeführt, korrespondierend mit 0,27 mm Hg-Druck. Die Messung geschah in folgender Weise. In den mit Glühkathoden versehenen Rohren sind in der Säule zwei einander gleiche Sonden eingeschmolzen. Der Abstand zwischen ihnen variierte von 10 bis 70 cm. Einmal wurden zur Kontrolle, ob die Sondenform einen Einfluß hatte, zwei verschiedene Typen benutzt,

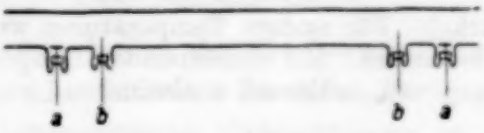


Fig. 1.

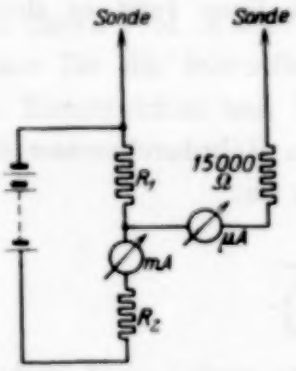


Fig. 2.

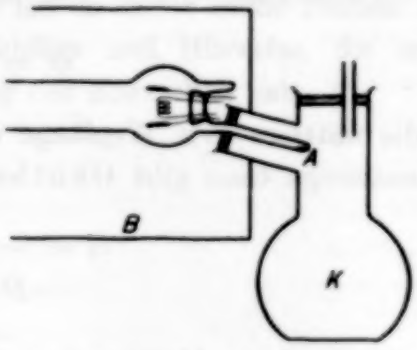


Fig. 3.

wie Fig. 1 zeigt. Die Sonden *a* tragen ein Metallplättchen, welches in der inneren Fläche der Rohrwand liegt; die Sonden *b* bestehen aus einem 0,25 mm dicken Wolframdrähtchen, das bis zur Mitte des Rohres reicht. Die aus den Sonden *b* abgeleiteten Gradienten zeigten Abweichungen von maximal 4% gegen die aus den Sonden *a* abgeleiteten. Meistens wurden Sonden von der Form *b* verwendet. Die Sondenspannung wurde mittels einer Kompensationsmethode gemessen (Fig. 2). R_1 und R_2 sind Widerstandssätze von 1 bis 10000 Ω, welche so gewählt werden, daß das Mikroamperemeter keinen Strom anzeigt. Die Sondenspannung ist dann durch R_1, multipliziert mit der auf mA abgelesenen Stromstärke, gegeben.

Das Entladungsrohr befindet sich in einem elektrisch geheizten Ofen. Um bei 83, 100 und 115° den Quecksilberdruck genau konstant zu halten, wurde ein Ansatz *A* an das Rohr angeschmolzen, wie es Fig. 3 zeigt. Im

Kolben K siedet eine Flüssigkeit, während der Ofen B auf einer Temperatur, ungefähr 20° höher als der Siedepunkt, gehalten wird. Bei 200 und 300° wurde diese Methode nicht gebraucht und der Ofen auf möglichst konstanter Temperatur gehalten.

Bei einer Temperatur von 100° wurden die meisten Messungen ausgeführt. In Fig. 4 geben die Punkte die gemessenen Gradienten als Funktion der Stromstärke für Röhren von 1,22 bis 5,5 cm inneren Durchmessers an.

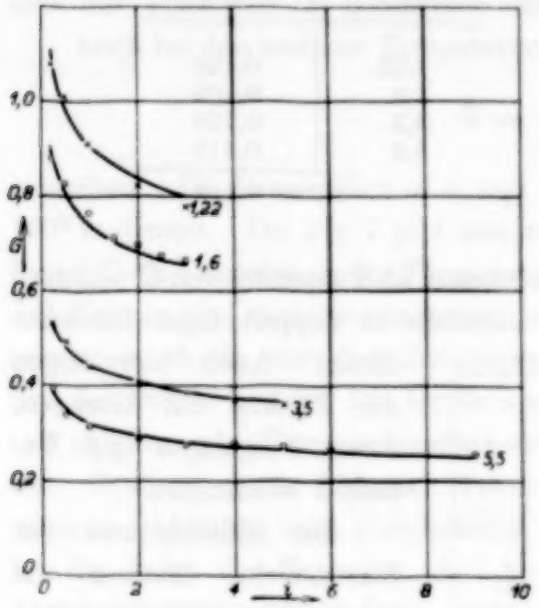


Fig. 4.
Gradient (Volt/cm) als Funktion der Stromstärke (Amp.), Durchmesser (cm) als Parameter.

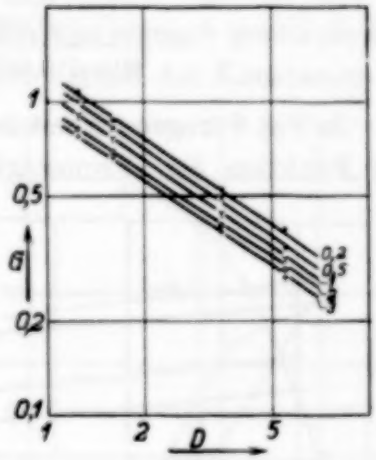


Fig. 5.
Gradient (Volt/cm) als Funktion des Durchmessers (cm), Stromstärke (Amp.) als Parameter.

Formel (2) trifft hier nicht zu. Für i/D = konstant müßte $G \cdot D$ konstant sein. Für $i/D = 1$ ist in Tabelle 1 der Gradient für die vier gemessenen Durchmesser eingetragen.

Tabelle 1.

D	G	$D \cdot G$
1,22	0,89	1,08
1,6	0,695	1,11
3,5	0,38	1,33
5,5	0,27	1,49

Wie man sieht, verläuft das Produkt $D \cdot G$ in derselben Richtung wie bei Wills.

In Fig. 5 tragen wir, mit der Stromstärke als Parameter, den Gradienten als Funktion des Durchmessers in doppelt logarithmischer Skale auf. Die

Punkte liegen auf geraden Linien, deren Neigungen tg α in Tabelle 2 angegeben sind.

In Tabelle 2 ist keine Abhängigkeit der tg α von der Stromstärke zu bemerken. Die Abhängigkeit des Gradienten vom Durchmesser können wir also als $1/D^{0,69}$ angeben.

Tabelle 2.

i (Amp.)	tg α
0,2	0,69
0,5	0,70
1	0,69
2	0,67
3	0,685
Mittel	0,687

Tabelle 3.

D	tg β
1,22	0,128
1,6	0,105
3,5	0,126
5,5	0,112
Mittel	0,118

In Fig. 6 tragen wir mit dem Durchmesser als Parameter den Gradienten als Funktion der Stromstärke auf, ebenfalls in doppelt logarithmischer Skale. Auch hier liegen die Punkte auf Geraden, deren Neigungen tg β Tabelle 3 wiedergibt.

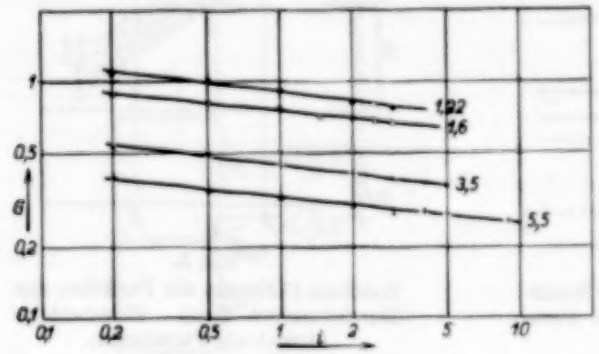


Fig. 6.
Gradient (Volt/cm) als Funktion der Stromstärke (Amp.), Durchmesser (cm) als Parameter.

Die Abhängigkeit der Stromstärke können wir also durch $1/i^{0,12}$ darstellen. Bei 100° können wir somit schreiben:

$$G = \frac{C}{D^{0,69}\, i^{0,12}}$$

Für jeden Meßpunkt der Fig. 4 berechnen wir C. Für die äußersten Werte finden wir 1,01 und 1,08. Der Mittelwert ist 1,045. Auch C zeigt keine ausgesprochene Abhängigkeit von dem Durchmesser oder der Stromstärke,

Tabelle 4.

D	C
1,22	1,03
1,6	1,06
3,5	1,04
5,5	1,045
Mittel	1,045

Tabelle 5.

i	C
0,2	1,035
0,5	1,06
1	1,045
2	1,04
3	1,035
5	1,055
Mittel	1,045

wie die Tabellen 4 und 5 erkennen lassen, wo C als Funktion des Durchmessers (für jeden Durchmesser gemittelt über die Stromstärken) und als Funktion der Stromstärke (gemittelt über die Durchmesser) angegeben ist. Wir finden also:

$$G = \frac{1{,}045}{D^{0{,}69}\, i^{0{,}12}} \tag{3}$$

(G in Volt/cm, D in cm und i in Ampere). Die in Fig. 4 eingetragenen Kurven sind mit Hilfe von (3) gezeichnet worden.

Auch bei den anderen Temperaturen ließ sich der Gradient in der Form

$$G = \frac{C}{D^a\, i^b} \tag{4}$$

schreiben. Die Konstanten a, b und C wurden hier weniger genau als bei 100° bestimmt. Die Fig. 7 gibt den ungefähren Verlauf der Konstanten a, b und C als Funktionen der Temperatur an. Die Kurven sind nicht genau genug, um zu erkennen, ob ein einfacher Zusammenhang mit der Dichte besteht. Die Größe a nimmt mit zunehmender Temperatur stark ab. Daß der Gradient bei höherer Temperatur weniger abhängig vom Durchmesser wird, ist die Folge der Tatsache, daß hier der Durchmesser der Entladung nicht mehr ausschließlich durch den Rohrdurchmesser bestimmt wird, sondern hauptsächlich durch die Stromstärke (Kontraktion der Entladung). Demzufolge wird die Abhängigkeit von der Stromstärke viel größer und b steigt. Bei den niedrigen Drucken streben a, b und C einem Grenzwert zu und hier wird der Gradient also vom Druck unabhängig.

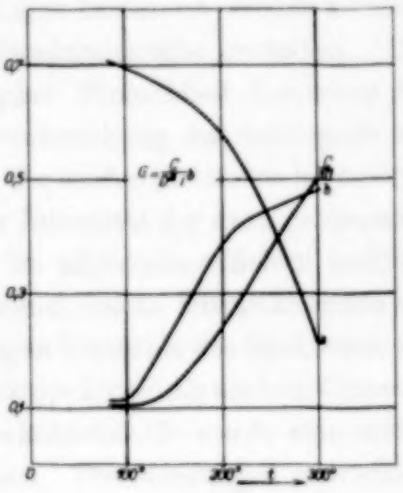


Fig. 7.

Wenn man bei 1 mm Druck die von Wills gemessenen Gradienten in doppelt logarithmischer Skale als Funktionen der Durchmesser aufträgt (bei konstanter Stromstärke), so liegen die Punkte zwischen 2 und 8 cm Durchmesser auf einer Geraden $\left(G\ (:)\ \frac{1}{D^{0{,}2}}\right)$, während die Punkte bei 1 cm Durchmesser abweichen. $\left(D = 1$ cm und $D = 2$ cm geben $G\ (:)\ \frac{1}{D^{0{,}3}}$; Wills findet also nicht, wie Güntherschulze sagt: $G\ (:)\ \frac{1}{D}$.$\right)$ Tragen wir den von Wills gemessenen Gradienten als Funktion der Stromstärke

mit D als Parameter auf, so liegen die Punkte von 1 bis 8 Amp. auf geraden Linien $\left(G\,(:)\,\frac{1}{i^{0,17}}\right)$, während die Punkte bei $^1/_2$ Amp. abweichen.

Wir finden etwas kleinere Werte für den Gradienten als Güntherschulze. Für 100° und 10 Amp. gibt Güntherschulze in Tabelle 8 an: $G = 0{,}375$. Das ist wahrscheinlich für $D = 3{,}66$ cm (Güntherschulze gibt in Tabelle 8 an $D = 1{,}83$; wahrscheinlich muß das $r = 1{,}83$ sein). Mit unserer Formel (3) berechnet, finden wir $G = 0{,}34$.

Herrn W. F. van Peype habe ich für seine Hilfe bei den Messungen zu danken.

Eindhoven, Juli 1932.

Absorption von Tetrachlorkohlenstoff im Ultraroten.

Von **Clemens Schaefer** und **Rudolf Kern** in Breslau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 18. August 1932.)

§ 1. Einleitung. § 2. Versuchsanordnung. § 3. Versuchsergebnisse. § 4. Kombinationsfrequenzen. § 5. Verstimmung der Kombinationsschwingungen. § 6. Intensitätsverhältnisse. § 7. Berechnung der Intensitäten. § 8. Aufspaltung der Grundschwingung D. Zusammenfassung.

§ 1. Zum Studium der Eigenschwingungen der Moleküle dienen hauptsächlich zwei Methoden, die Ultrarotanalyse und der Ramaneffekt. Beide Methoden ergänzen sich gegenseitig. Während nämlich der Ramaneffekt im allgemeinen nur Grundschwingungen eines Moleküls liefert, finden wir im ultraroten Spektrum auch Ober- und Kombinationsschwingungen, aus denen rückwärts wieder die Grundschwingungen berechnet werden können, die aber außerdem Rückschlüsse auf die Bindungskräfte gestatten. Der Ramaneffekt besitzt den Vorteil methodischer Einfachheit besonders für langwellige Eigenfrequenzen, die der Ultrarotforschung nur unbequem zugänglich sind. Ein wesentlicher Unterschied der beiden Methoden liegt darin, daß die Intensität der Ramanlinien nicht der Intensität der dazu gehörenden ultraroten Absorptionsbanden entspricht. Im allgemeinen liefern inaktive Eigenfrequenzen starke Ramanlinien, während starke Ultrarotbanden oft im Ramaneffekt fehlen. Zu einer vollständigen Kenntnis des Spektrums gehören daher Untersuchungen sowohl im Ramanspektrum als auch im Ultrarot.

Das ultrarote Spektrum des Tetrachlorkohlenstoffs wurde zum ersten Male von Marvin[1]) im Jahre 1912 gemessen. Die Messungen erstreckten sich vom sichtbaren Gebiet bis zu ungefähr 16 μ und ergaben eine Reihe von Absorptionsbanden. Diese suchte Marvin neuerdings unter Zuhilfenahme der Resultate, die von Pringsheim und Rosen[2]) im Ramaneffekt erhalten wurden, durch sechs Grundfrequenzen zu erklären[3]). Die gemessenen Banden ließen sich auch alle in sein Schema einordnen.

Unter Annahme der Tetraederstruktur des CCl_4-Moleküls hat aber der eine von uns[4]) gezeigt, daß es unzulässig ist, sechs Grundfrequenzen anzunehmen. Diese Annahme wird begründet durch eine von Dennison[5]) für CH_4 ausgeführte Rechnung, die von Cl. Schaefer[4]) auf CCl_4 über-

[1]) H. H. Marvin, Phys. Rev. **34**, 161, 1912.
[2]) P. Pringsheim u. B. Rosen, ZS. f. Phys. **50**, 741, 1928.
[3]) H. H. Marvin, Phys. Rev. (2) **33**, 952, 1929.
[4]) Cl. Schaefer, ZS. f. Phys. **60**, 586, 1930.
[5]) D. M. Dennison, Astrophys. Journ. **62**, 84, 1925.

tragen wurde. Dennison erhält für ein Tetraedermodell vier Grundschwingungen, eine einfache, eine doppelte und zwei dreifache, so daß die Gesamtzahl der Grundschwingungen gleich der Zahl der inneren Freiheitsgrade, gleich $3n - 6 = 9$, sich ergibt (n = Zahl der Atome im Molekül). Unter Zugrundelegung der vier im Ramaneffekt gemessenen intensiven Linien, die mit den Grundfrequenzen zu identifizieren sind, läßt sich das Spektrum von CCl_4 vollständig als System von Ober- und Kombinationsschwingungen erklären.

Dabei zeigte sich bei CCl_4 gegenüber den anderen Tetrachloriden folgende Besonderheit. Die kurzwelligste im Ramaneffekt und auch von Marvin gemessene Grundschwingung ist in ein Dublett aufgespalten. Diese Aufspaltung zeigt sich sowohl in der Grundschwingung als auch in allen Ober- und Kombinationsschwingungen dieser Grundschwingung. Diese Besonderheit im CCl_4-Spektrum ist nach Cl. Schaefer[1]) möglicherweise auf eine Asymmetrie des Moleküls zurückzuführen. Auf diesen Punkt werden wir am Schluß noch näher eingehen.

Ein Vergleich der theoretisch möglichen Kombinationen und der gemessenen Linien zeigt, daß eine Reihe von Banden bei Marvin nicht aufgelöst, zum Teil auch nicht beobachtet wurde. Seine Messungen wurden durch das ganze Spektrum nur mit einem Steinsalzprisma ausgeführt. Es wurde deshalb das Spektrum des Tetrachlorkohlenstoffs mit höherer Dispersion (Quarz-, Flußspatprisma) noch einmal durchgemessen und die Messungen bis 21 μ mit Sylvinprisma erweitert. Die gefundenen Absorptionsbanden sollten dann zur Prüfung der angenommenen Grundfrequenzen dienen.

Von neueren Arbeiten über CCl_4 sind noch zu erwähnen Messungen des Ramanspektrums von Daure[2]) und Trumpy[3]). Beide finden übereinstimmend mit Pringsheim und Rosen vier Ramanlinien, die den vier Grundschwingungen des CCl_4-Moleküls entsprechen.

§ 2. Die Absorptionsmessungen an Tetrachlorkohlenstoff wurden mit einem der üblichen Prismenspektrometer mit Wadsworthspiegel ausgeführt. Als Strahlungsquelle diente ein Nernstbrenner, als Strahlungsempfänger ein Mikroradiometer. Als Klappschirme wurden für die verschiedenen Spektralgebiete Metall, Glas und Flußspat benutzt.

---

[1]) Cl. Schaefer, ZS. f. Phys. **60**, 586, 1930.
[2]) P. Daure, Thèses, Paris 1929.
[3]) B. Trumpy, ZS. f. Phys. **66**, 790, 1930.

Das Absorptionsgefäß bestand aus einem ⌴-förmigen Glaskörper, der von beiden Seiten durch ungefähr 2 mm dicke Sylvinplatten verschlossen war. Zum Aufkitten der Sylvinplatten wurde reiner Schellack benutzt, der sich in CCl_4 praktisch als unlöslich erwies. Die Dicke der absorbierenden Schicht betrug bei den benutzten Gefäßen 2 und 10 mm. Außerdem konnte bei dem 2 mm-Gefäß durch Einschieben von Sylvinplatten geeigneter Stärke die Schichtdicke noch auf 1 mm, 0,5 und 0,1 mm herabgesetzt werden.

Im Verlauf der Messungen erwies es sich als notwendig, auch den CCl_4-*Dampf* an einigen Stellen des Spektrums zu untersuchen. Zu diesen Messungen wurden die gleichen Gefäße benutzt. Am Boden des Gefäßes befand sich dauernd eine Flüssigkeitsschicht von einigen Millimetern Höhe, so daß die absorbierende Schicht aus Luft und gesättigtem CCl_4-Dampf von ungefähr 80 mm Hg Partialdruck bestand. Die Gefäße waren in diesem Falle oben verschlossen.

Der Strahlengang durch das Absorptionsgefäß war für den Teil der Messungen, bei dem genügend Energie zur Verfügung stand, parallel. Sonst wurde, um größere Ausschläge des Mikroradiometers zu erhalten, der Nernstbrenner auf das Absorptionsgefäß abgebildet.

Die benutzten Spaltbreiten sind in spektralem Maßstab in die Kurven eingezeichnet.

Folgende Prismen wurden zur Messung benutzt:

Von 0,8 μ bis 3,5 μ: Quarzprisma,
„ 3,5 μ „ 8,5 μ: Flußspatprisma,
„ 8,5 μ „ 15,0 μ: Steinsalzprisma,
„ 15,0 μ „ 22,0 μ: Sylvinprisma.

Das Mikroradiometer war verschlossen und ausgepumpt. Störungen durch mechanische Erschütterungen sind nicht bemerkt worden. Die Messungen wurden nur nachts ausgeführt, so daß die Störungen äußerer Natur weitgehend reduziert wurden.

Die Durchlässigkeiten sind durch alternierende Messung der freien und durchgelassenen Strahlung bestimmt worden.

Die Fehlergrenze bei der Bestimmung der Durchlässigkeit betrug im allgemeinen wenige Prozent. Die Angaben der Wellenlängen sind innerhalb einer Grenze von $\pm 0{,}01\,\mu$ im Gebiet der Quarzdispersion, bis zu $\pm 0{,}02\,\mu$ für Sylvindispersion genau.

§ 3. Die gemessenen Werte für die Durchlässigkeit des Tetrachlorkohlenstoffs sind aus Fig. 1 zu ersehen, die Wellenlängen der Absorptions-

Tabelle

Nr.	λ gemessen μ	ν gemessen cm^{-1}	Intensität k_{max} cm^{-1}	λ Marvin μ	Kombination	I. Kombination nach Trumpy λ μ	I. Kombination nach Trumpy ν cm^{-1}
1	20,4	490	2,1		$D' - B$	20,88	479
2	18,59	538	1,65		$D - A$	18,28	547
					$A + B$	19,05	525
3	17,47	572	1,2		$D' - A$	17,36	576
4	15,76	635	4,8		$2\,B$	16,07	622
5	15,11	662	2,7		$A + D - B$	15,06	664
6	14,97	668	3,6	14,89	$A + D' - B$	14,43	693
7	13,02	768	19 600	13,09	D	13,14	761
8	12,54	797	26 500	12,73	D'	12,66	790
9	10,18	982	19,9	10,21	$A + D$	10,26	975
10	9,94	1006	22,1	9,94	$A + D'$	9,96	1004
11	9,36	1068	5,3	9,13	$B + D$	9,33	1072
12	9,03	1107	4,5		$B + D'$	9,08	1101
13	8,21	1218	19,7	8,24	$C + D$	8,23	1215
14	7,98	1253	24,2	7,99	$C + D'$	8,04	1244
15	7,32	1366	0,37		$[3\,C]$		
16	7,17	1395	0,57		$2\,B + D$	7,23	1383
17	6,54	1529	71,3		$2\,D$	6,57	1522
18	6,47	1546	135	6,47	$D + D'$	6,45	1551
19	6,35	1575	77,5		$2\,D'$	6,33	1580
20	5,87	1704	0,35		$2\,C + D$	5,99	1669
21	5,84	1712	0,37		$2\,C + D'$	5,89	1698
22	5,77	1733	0,27		$A + 2\,D$	5,76	1736
23	5,72	1748	0,27		$A + D + D'$	5,67	1765
24	5,46	1831	1,11		$B + 2\,D$	5,46	1833
25	5,40	1852	1,1		$B + D + D'$	5,37	1862
26	5,29	1890	0,53		$B + 2\,D'$	5,29	1891
27	5,01	1996	0,91		$C + D + D'$	4,99	2005
28	4,92	2033	0,56		$C + 2\,D'$	4,92	2034
29	4,37	2288	2,1	4,31	$3\,D$	4,38	2283
30	4,21	2375	0,40		$3\,D'$	4,22	2370
31	4,01	2494	0,11		$3\,D + A$	4,00	2497
32	3,84	2604	0,16		$3\,D + B$	3,86	2594
33	3,66	2732	0,20		$3\,D + C$	3,65	2737
34	3,51	2849	4,7		$4\,D$	3,29	3044
35	3,42	2924	9,1		$4\,D'$	3,16	3160
36	2,78	3597	0,29		$5\,D$	2,63	3805
37	2,71	3690	0,43		$5\,D'$	2,53	3950
38	2,38	4202	0,21		$6\,D$	2,19	4566

belle 1.

II. Kombination mit Verstimmung		III. Ausgeglichene Werte		I.	II.	III.
λ μ	ν cm^{-1}	λ μ	ν cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}
20,58	486	20,08	498	− 11	− 4	+ 8
18,59	538	18,45	542	+ 9	0	+ 4
18,19	551	18,33	546	− 13	+ 13	+ 8
		17,36	576	+ 4		+ 4
		15,85	631	− 13		− 4
		15,20	658	+ 2		− 4
14,79	676	14,88	672	+ 25	+ 8	+ 4
		10,12	988	− 7		+ 6
		10,04	1006	− 2		0
		9,37	1071	+ 4		+ 3
		9,08	1101	− 6		− 6
		8,28	1207	− 3		− 11
		8,13	1230	− 9		− 23
7,20	1388	7,17	1394	− 12	− 7	− 1
		6,55	1526	− 7		− 3
		6,47	1546	+ 5		0
		6,33	1581	+ 5		+ 6
		5,84	1713	− 35		+ 9
5,73	1745	5,77	1733	− 14	+ 33	+ 21
5,69	1757	5,77	1734	+ 3	+ 24	+ 1
5,65	1769	5,72	1747	+ 17	+ 21	− 1
5,46	1832	5,46	1831	+ 2	+ 1	0
5,38	1859	5,39	1856	+ 10	+ 7	+ 4
5,27	1898	5,28	1895	+ 1	+ 8	+ 5
4,97	2012	5,03	1987	+ 9	+ 16	− 9
4,89	2047	4,95	2019	+ 1	+ 14	14
				$\Sigma(\Delta\nu)^2$ 3360	2794	1763
4,34	2304			− 5	+ 16	
4,25	2355			− 5	− 20	
3,94	2539			+ 3	+ 45	
3,84	2603			− 10	− 1	
3,61	2767			+ 5	+ 35	
3,24	3086	3,33	3006	+ 195	+ 237	+ 157
3,19	3130	3,23	3092	+ 236	+ 206	+ 168
2,58	3875			+ 208	+ 278	
2,56	3900			+ 260	+ 210	
2,14	4671	2,41	4153	+ 364	+ 469	− 49

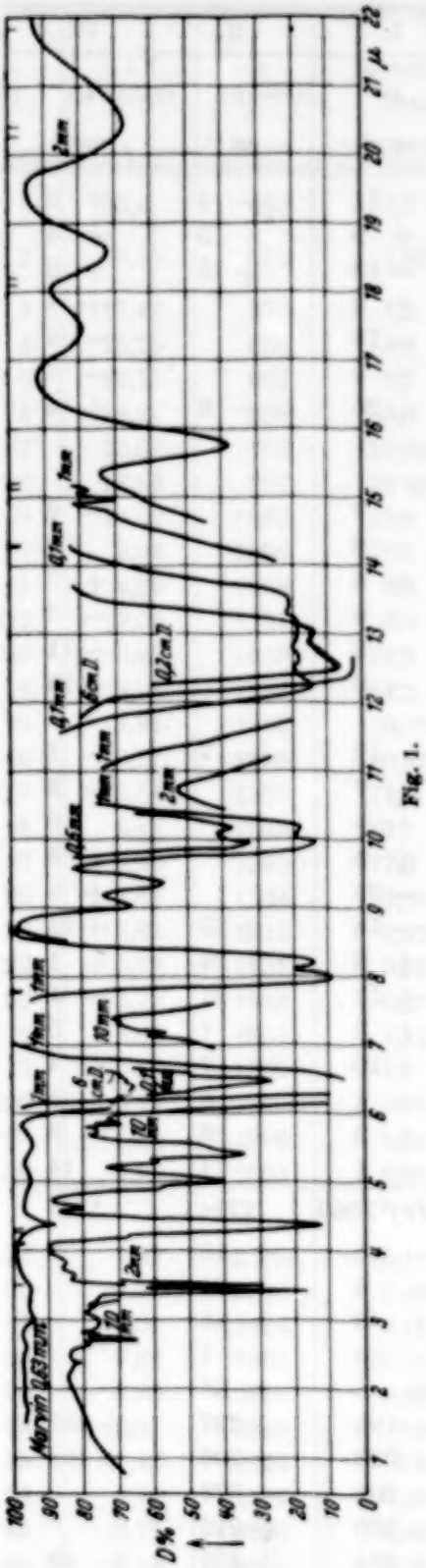


Fig. 1.

banden aus Tabelle 1[1]). Die Kurve ist als Mittelkurve von drei alternierend gemessenen Einzelkurven erhalten.

Als ungefähres Maß für die Intensität der einzelnen Banden ist in Tabelle 1 der Maximalwert der Absorptionskonstanten k in cm^{-1} angegeben. k ist definiert durch die Beziehung

$$J = J_0 \cdot e^{-kd}$$

(Genaueres siehe § 6).

In dem von Marvin noch nicht gemessenen Spektralgebiet von 16 bis 21 μ ergab sich eine Reihe neuer Durchlässigkeitsminima (siehe Tabelle 1).

Das mit Steinsalz gemessene Gebiet reicht von 8,5 bis 15 μ. Übereinstimmend mit Marvin sind hier gefunden die Minima bei 14,97 (14,89) μ[2]); 10,18 (10,21) μ; 9,94 (9,94) μ; 9,36; 9,03 (9,13) μ. Außerdem wurde noch ein Minimum bei 15,11 μ gefunden.

Bei einem ersten Versuch, die Gegend von 11,5 bis 14,0 μ, in der die beiden Grundschwingungen D und D' zu erwarten waren, mit 0,1 mm Schichtdicke durchzumessen, erwies sich diese Schichtdicke als viel zu groß. Bei 12 und 14 μ ergab sich ein steiler Abfall der Durchlässigkeitskurve, dazwischen ein nahezu horizontaler Verlauf der Kurve, die keine deutlichen Minima erkennen ließ. Bei diesen Messungen machte sich auch der aus dem offenen Gefäß in den Strahlengang der gesamten Apparatur

[1]) In die Tabelle sind nur die Banden aufgenommen worden, die sich immer reproduzieren ließen.

[2]) Die eingeklammerten Zahlen geben die Werte von Marvin.

eindringende CCl_4-Dampf störend bemerkbar. Es wurde deshalb versucht, diese Stelle mit CCl_4-Dampf im verschlossenen Gefäß nach der oben beschriebenen Anordnung durchzumessen. Eine Dampfschicht von 6 cm Dicke zeigte bei 12,5 μ nur eine Durchlässigkeit von 2%, die zum Teil noch durch Streustrahlung zu erklären ist. Es wurden deshalb dünnere Schichten gewählt: 2,0 cm und 0,8 cm. Erst eine Dampfschicht von 2 mm ergab einen minimalen Durchlässigkeitswert von 7% und deutlich zwei Durchlässigkeitsminima bei 12,54 und 13,02 μ. Gegenüber der Flüssigkeitskurve zeigt die Dampfkurve eine geringe Verschiebung nach kürzeren Wellen, wie aus dem steilen Teil der Kurven bei 12 und 13 μ zu ersehen ist. Vergleicht man die Werte von 12,54 und 13,02 μ mit den von Trumpy[1]) im Ramaneffekt gemessenen Werten, so ergibt sich eine Verschiebung von 0,12 μ nach kürzeren Wellen. Der Abstand von D und D' in beiden Fällen stimmt überein.

Der mit einem Flußspatprisma gemessene Teil der Kurve von 3,5 bis 8,5 μ zeigt einen komplizierteren Verlauf. Die stärkste Absorption wurde bei 6,5 μ gefunden, wo die mit 0,1 mm Schichtdicke aufgenommene Kurve ein Hauptminimum und weniger deutlich zwei Nebenminima zeigt. Die an einer Dampfschicht von 6 cm Dicke wiederholte Messung zeigt außer einer geringen Gesamtverschiebung nach kürzeren Wellen wieder ein Hauptminimum und zwei Nebenminima.

In dem mit Quarz gemessenen Teil des Spektrums von 3,5 bis 0,8 μ zeigte sich eine große Zahl kleiner Minima, von denen nur einige durch wiederholte Messungen sich reproduzieren ließen und in die Durchlässigkeitskurve eingezeichnet wurden. Diese starke Häufung von Banden erklärt sich dadurch, daß nur noch Oberschwingungen fünfter und höherer Ordnung an dieser Stelle möglich sind. In Fig. 1 ist zum Vergleich auch die Marvinsche Kurve bis 6 μ eingezeichnet worden.

§ 4. Wie schon oben erwähnt wurde, genügt es zur Deutung des Spektrums, vier Grundfrequenzen anzunehmen. Diese liegen nach den Messungen von Trumpy, die als die zurzeit besten anzusehen sind, bei folgenden Wellenlängen (bzw. Wellenzahlen):

$$A = 46{,}73\ \mu\ (214\ \mathrm{cm^{-1}});\quad B = 32{,}15\ \mu\ (311\ \mathrm{cm^{-1}});\quad C = 22{,}03\ \mu\ (454\ \mathrm{cm^{-1}});$$
$$D = 13{,}14\ \mu\ (761\ \mathrm{cm^{-1}});\quad D' = 12{,}66\ \mu\ (790\ \mathrm{cm^{-1}})$$

(Bezeichnungen nach Cl. Schaefer, l. c.). Von diesen sind nach der von Dennison für CH_4 ausgeführten Rechnung zwei Grundfrequenzen inaktiv

[1]) B. Trumpy, l. c.

Bei CCl_4 sind dies, wie von Cl. Schaefer gezeigt wurde, die Schwingungen A und C (siehe § 7).

Aus diesen Grundfrequenzen sind nun sämtliche gemessenen Banden als Ober- und Kombinationsschwingungen zu erklären. Dabei ist zu beachten, daß sowohl die inaktiven Grundfrequenzen A und C, als auch ihre Oberschwingungen $2A$, $2C$, $3A$, $3C$ usw. im Spektrum nicht vorkommen dürfen. Jede Kombination, die im ultraroten Spektrum auftreten soll, muß mindestens eine aktive Komponente enthalten. In Tabelle 1 sind in Spalte 6 die den einzelnen Linien zugeordneten Kombinationen angeführt. Als Ergänzung der Tabelle 1 sind in Tabelle 2 sämtliche theoretisch möglichen Kombinationen nach Wellenlängen verzeichnet. Spalte 8 in Tabelle 1 gibt die Werte für die Kombinationsfrequenzen an, die sich aus den Trumpyschen Grundfrequenzen ergeben. Die Abweichungen zwischen gemessenen und errechneten Werten sind am Schluß der Tabelle unter $\Delta\nu$ angegeben.

Wie nun die Tabelle zeigt, gelingt es in allen Fällen, den gemessenen Linien passende Kombinationen zuzuordnen. Zur Deutung der Linien 1 bis 3 müssen wir allerdings Differenzschwingungen heranziehen, da eine Deutung als Summationsschwingungen unmöglich ist. Die vorgeschlagene Deutung wird auch durch die geringe Intensität dieser Linien gerechtfertigt, da bekanntlich das Auftreten von Differenzschwingungen an die Voraussetzung gebunden ist, daß das Molekül sich von vornherein in einem Zustand höherer Energie befindet, was bei Zimmertemperatur nur bei wenigen Molekülen der Fall sein kann. Die Bande bei 18,59 μ könnte auch als $A + B$ gedeutet werden. Uns erscheint die Deutung als $D - A$ wahrscheinlicher, da die Intensität der der Kombination $D' - A$ entspricht, und selbst eine Differenzschwingung, welche die starke Grundschwingung D enthält, stärker sein dürfte als eine Summationsfrequenz aus A und B (vgl. hierzu das zu Tabelle 7 Gesagte). $A + B$ dürfte dann durch $D - A$ verdeckt sein.

Zu den Intensitätsangaben in Spalte 4, Tabelle 1 ist noch zu bemerken, daß für D und D' der ungefähre Zahlenwert durch Multiplikation der für den Dampf gemessenen Größe mit d_f/d_d, dem Verhältnis der Dichte der Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes bei Zimmertemperatur, erhalten worden ist:

$$d_f = 1{,}6; \quad d_d = 0{,}0008.$$

Die sehr schwache Linie bei 7,32 μ wurde entgegen unserer ersten Behauptung über das Auftreten von rein inaktiven Kombinationen als $3C$ gedeutet. Dieser Widerspruch ließe sich durch die Annahme beseitigen,

Tabelle 2.

Kombination	λ_{comb} μ	ν_{comb} cm^{-1}	λ_{beob} μ	ν_{beob} cm^{-1}	Intensität beob. k_{max} cm^{-1}	Bemerkungen
			Kombinationen zweiter Ordnung.			
$A + B$	19,05	525				nicht beobachtet
$2B$	16,07	622	15,76	635	4,8	
$[A + C]$	14,97	668				
$B + C$	13,07	765				verdeckt durch D, D'
$[2C]$	11,01	908				
$A + D$	10,26	975	10,18	982	19,9	
$A + D'$	9,96	1004	9,94	1006	22,11	
$B + D$	9,33	1072	9,36	1068	5,3	
$B + D'$	9,08	1101	9,03	1107	4,5	
$C + D$	8,23	1215	8,21	1218	19,7	
$C + D'$	8.04	1244	7,98	1253	24,2	
$2D$	6,57	1522	6,54	1529	71,3	
$D + D'$	6,45	1551	6,47	1546	135,0	
$2D'$	6,33	1580	6,35	1575	77,5	
			Kombinationen dritter Ordnung.			
$[3A]$	15,58	642				
$2A + B$	13,53	739				verdeckt durch D, D'
$A + 2B$	11,96	836				
$[2A + C]$	11,34	882				
$3B$	10,72	933				nicht beobachtet
$A + B + C$	10,21	979				verdeckt durch $A + D$
$2B + C$	9,29	1076				verdeckt durch $B + D'$
$[A + 2C]$	8,91	1122				
$2A + D$	8,41	1189				
$2A + D'$	8,21	1218				
$B + 2C$	8,20	1219				verdeckt durch $C + D$
$A + B + D$	7,78	1286				
$A + B + D'$	7,60	1315				
$[3C]$	7,34	1362	7,32	1366	0,37	
$2B + D$	7,23	1383	7,17	1395	0,57	
$2B + D'$	7,08	1412				
$A + C + D$	7,00	1429				
$A + C + D'$	6,86	1458				verdeckt durch $2D$, $2D'$
$B + C + D$	6,55	1526				
$B + C + D'$	6,43	1555				
$2C + D$	5,99	1669	5,87	1704	0,35	
$2C + D'$	5,89	1698	5,84	1712	0,37	
$A + 2D$	5,76	1736	5,77	1733	0,27	
$A + D + D'$	5,67	1765	5,72	1748	0,27	
$A + 2D'$	5,57	1794				verdeckt durch $B + 2D$
$B + 2D$	5,46	1833	5,46	1831	1,1	
$B + D + D'$	5,37	1862	5,40	1852	1,1	
$B + 2D'$	5,29	1891	5,29	1890	0,53	
$C + 2D$	5,06	1976				
$C + D + D'$	4,99	2005	5,01	1996	0,91	nicht aufgelöst
$C + 2D'$	4,92	2034	4,92	2033	0,56	
$3D$	4,38	2283	4,37	2288	2,1	
$2D + D'$	4,33	2312				
$D + 2D'$	4,27	2341				nicht aufgelöst
$3D'$	4,22	2370	4,21	2375	0,40	

daß C durch Asymmetrie des Moleküls (siehe weiter unten) schwach aktiv geworden ist, also auch $3C$ mit sehr geringer Intensität auftreten kann. ($2C$, das also auch auftreten könnte, würde durch D, D' verdeckt werden.) Die Linie bei 7,32 μ ist, wie Fig. 1 zeigt, die schwächste aller von uns beobachteten Absorptionsbanden; sie ist selbst bei 10 mm Schichtdicke nur angedeutet, so daß die vorgeschlagene Deutung wohl möglich ist.

Bei der Linie 4,37 μ reicht die Auflösung der Apparatur nicht mehr hin, sie in ihre vier Komponenten zu zerlegen. Das gleiche gilt für die Linien 4,01 μ, 3,84 μ, 3,66 μ. Für die Banden Nr. 34 bis 38, die, wie schon oben erwähnt, von einer großen Zahl nicht identifizierbarer schwacher Linien begleitet sind, wurden als Kombinationen reine Oberschwingungen der starken Grundschwingung D, D' angenommen, da diese die Kombinationen mit anderen Grundfrequenzen an Stärke wohl übertreffen.

§ 5. Betrachten wir nun die Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Frequenzen. Letztere sind in Spalte 8, Tabelle 1 nach der einfachen Formel gebildet:

$$\nu_{\text{comb}} = \sum_{j}^{1\ldots 5} s_j \nu_j \tag{1}$$

(s_j = positive und negative ganze Zahlen). $\nu_1 \ldots \nu_5$ sind die Grundfrequenzen A, B, C, D, D'.

Die Abweichung der errechneten von den gemessenen Frequenzen erstreckt sich für die Linien Nr. 1 bis 28 von 0 bis 2% außer bei der Linie 14,97, wo sie 3,7% beträgt. Sie liegt also zum Teil außerhalb der Fehlergrenzen.

Nun ist aber gar nicht zu erwarten, daß die einfache Formel (1) die Frequenzen genau wiedergibt. Wegen der anharmonischen Bindungen kann ν nicht als lineare Funktion der Quantenzahlen angesehen werden, sondern (1) ist nur als das erste Glied einer Entwicklung der Frequenz ν nach Potenzen von Quantenzahlen zu betrachten. Nach Born und Brody[1]) lautet nämlich der Ausdruck für die Energie unter Berücksichtigung des nächst höheren Gliedes

$$W = h \sum_{k} \bar{\nu}_k n_k + h \sum_{k,l} \nu_{kl} n_k n_l .$$

Für unseren Fall ($k = 1, \ldots, 5$) tritt also an Stelle von (1)

$$\nu = \sum_{k}^{1\ldots 5} \bar{\nu}_k (n'_k - n''_k) + \sum_{k,l}^{1\ldots 5} \nu_{kl} (n'_k n'_l - n''_k n''_l).$$

[1]) M. Born u. E. Brody, ZS. f. Phys. **6**, 140, 1921.

Nimmt man an, daß der eine Zustand der Moleküle der Grundzustand sei (bei Grund- und Summationsfrequenzen das Anfangsniveau, d. h. $n_k'' = 0$, bei Differenzfrequenzen das Endniveau der einen Komponente, d. h. $n_k' = 0$), so kann man einfacher schreiben:

$$\left.\begin{aligned} \nu = {} & n_1\bar{\nu}_1 + n_2\bar{\nu}_2 + n_3\bar{\nu}_3 + n_4\bar{\nu}_4 + n_5\bar{\nu}_5 \\ & + n_1^2\nu_{11} + 2n_1n_2\nu_{12} + 2n_1n_3\nu_{13} + 2n_1n_4\nu_{14} + 2n_1n_5\nu_{15} \\ & + n_2^2\nu_{22} + 2n_2n_3\nu_{23} + 2n_2n_4\nu_{24} + 2n_2n_5\nu_{25} \\ & + n_3^2\nu_{33} + 2n_3n_4\nu_{34} + 2n_3n_5\nu_{35} \\ & + n_4^2\nu_{44} + 2n_4n_5\nu_{45} \\ & + n_5^2\nu_{55} \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Die 20 Koeffizienten $\bar{\nu}_1, \ldots, \bar{\nu}_5$; $\nu_{11}, \ldots, \nu_{55}$ sind empirisch zu bestimmen. Unter Benutzung der fünf von Trumpy im Ramaneffekt gemessenen Grundschwingungen und von 13 gemessenen Kombinationsschwingungen (Tabelle 1, Nr. 3 bis 5, 9 bis 14, 17 bis 20) ergeben sich folgende Werte.

Tabelle 3.

$\bar{\nu}_1 = 215$	$\nu_{11} = -1$				
$\bar{\nu}_2 = 304{,}5$	$\nu_{12} = 13$	$\nu_{22} = 6{,}5$			
$\bar{\nu}_3 = 439{,}5$	ν_{13}	ν_{23}	$\nu_{33} = 14{,}5$		
$\bar{\nu}_4 = 757{,}5$	$\nu_{14} = 3{,}5$	$\nu_{24} = -2$	$\nu_{34} = 1{,}5$	$\nu_{44} = 3{,}5$	
$\bar{\nu}_5 = 792{,}5$	$\nu_{15} = 1$	$\nu_{25} = 3$	$\nu_{35} = 4{,}5$	$\nu_{45} = -2{,}5$	$\nu_{55} = -2{,}5$

Mit diesen Werten sind die noch übrigen Kombinationen in Tabelle 1 nach Formel (2) berechnet worden. Die erhaltenen Werte gibt Spalte 10, Tabelle 1. Daraus ist zu ersehen, daß für Nr. 1, 2, 6, 16 die Übereinstimmung wesentlich besser wird. Für Nr. 21 bis 28 sind die Korrekturen nur gering und bedeuten teils Verbesserung teils Verschlechterung. Als Maß für die Genauigkeit der Übereinstimmung ist für Nr. 1 bis 28 $\Sigma(\Delta\nu)^2$ angegeben.

Für die höheren Kombinationen $3D$ bis $6D$ ließ sich eine bessere Übereinstimmung durch die erweiterte Formel nicht erreichen.

Da aber auch für die Linien 1 bis 28 die Übereinstimmung für manche Kombinationen auf Kosten der zur Koeffizientenberechnung benutzten Linien schlechter geworden ist, wurde versucht, die Resultate nach der Methode der kleinsten Quadrate weiter auszugleichen.

Die 25 Linien Nr. 1 bis 6, 9 bis 14, 16 bis 28 wurden zur Ausgleichung der 20 Koeffizienten $\bar{\nu}_1, \ldots, \bar{\nu}_5$; $\nu_{11}, \ldots, \nu_{55}$ benutzt. Tabelle 4 zeigt die erhaltenen Resultate und Spalte 12, Tabelle 1 die ausgeglichenen Werte für die Kombinationen. $\Sigma(\Delta\nu)^2$ ist noch weiter herabgesetzt.

Tabelle 4.

$\bar{\nu}_1 = 238$	$\nu_{11} = -0{,}1$				
$\bar{\nu}_2 = 298$	$\nu_{12} = 20{,}7$	$\nu_{22} = 8{,}7$			
$\bar{\nu}_3 = 408$	ν_{13}	ν_{23}	$\nu_{33} = 3{,}2$		
$\bar{\nu}_4 = 767$	$\nu_{14} = -7{,}5$	$\nu_{24} = -0{,}4$	$\nu_{34} = 1$	$\nu_{44} = -2{,}1$	
$\bar{\nu}_5 = 791{,}5$	$\nu_{15} = -11{,}3$	$\nu_{25} = 1{,}8$	$\nu_{35} = -0{,}6$	$\nu_{45} = -4{,}8$	$\nu_{55} = -0{,}4$

Tabelle 5.

Nach Trumpy	Ausgeglichene Werte	Nach Trumpy	Ausgeglichene Werte
$\nu_1 = 214$	$\nu_1 = 238$	$\lambda_1 = 46{,}73$	$\lambda_1 = 42{,}02$
$\nu_2 = 311$	$\nu_2 = 307$	$\lambda_2 = 32{,}15$	$\lambda_2 = 32{,}57$
$\nu_3 = 454$	$\nu_3 = 440$	$\lambda_3 = 22{,}03$	$\lambda_3 = 22{,}73$
$\nu_4 = 761$	$\nu_4 = 765$	$\lambda_4 = 13{,}14$	$\lambda_4 = 13{,}07$
$\nu_5 = 790$	$\nu_5 = 791$	$\lambda_5 = 12{,}66$	$\lambda_5 = 12{,}64$

Tabelle 5 gibt einen Vergleich der Grundfrequenzen nach Trumpy und der durch Ausgleichung erhaltenen Grundfrequenzen.

Um für die höheren Oberschwingungen 3 D, 3 D', 4 D, 4 D', 5 D, 5 D', 6 D noch bessere Übereinstimmung zu erhalten, wurde ein weiteres Näherungsglied zur Berechnung der Kombinationen benutzt. Die Formel für die n-te Oberschwingung von D, D' lautet dann

$$\nu_n = n\,\nu' + n^2\,\nu'' + n^3\,\nu'''. \tag{3}$$

Aus D, 3 D, 5 D, D', 3 D', 5 D' ergibt sich

Tabelle 6.

	ν'	ν''	ν'''
D	743	23,3	— 5,3
D'	768	28,5	— 6,5

Daraus wurde nach Formel (3) 4 D, 4 D', 6 D berechnet. Das Resultat zeigt Tabelle 1, Spalte 12. Der Fehler sinkt für 4 D von 6,8 auf 5,5%, für 4 D' von 8,1 auf 5,7%, für 6 D von 8,7 auf 1,2%.

§ 6. Die Intensitäten der einzelnen Absorptionsbanden sind von sehr verschiedener Größenordnung. (Daraus ergab sich die Notwendigkeit, die Schichtdicke des Materials weitgehend zu variieren, von 0,2 cm Dampf bei 80 mm Hg Partialdruck bis 1 cm Flüssigkeit.) Um einen Vergleich der einzelnen Intensitäten durchzuführen, wurde für jede Linie der „integrale Extinktionskoeffizient" $\alpha = \int k_\nu\, d\nu$ (das Integral erstreckt sich über die Breite der Linie) ausgerechnet. Die Werte sind in Tabelle 7 angegeben.

Das Integral wurde angenähert durch den Ausdruck $(k_1 - k_2)\, d\nu$, wobei k_1 der maximale Extinktionskoeffizient, k_2 der minimale Extinktionskoeffizient, $d\nu$ die Halbwertsbreite, d. h. die Differenz der ν-Werte für $\frac{k_1 + k_2}{2}$ ist.

Als einzige gemessene Schwingung erster Ordnung zeigt D, D' den hohen Wert 1225000. D, D' kann wohl als die stärkste Grundschwingung angesehen werden, wie ein Vergleich der Kombinationen höherer Ordnung ergibt. Die Oberschwingungen $2\,D$, $3\,D$, $4\,D$ sind jeweils bei weitem stärker als die übrigen Kombinationen zweiter, dritter, vierter Ordnung.

Nehmen wir diese starken Oberschwingungen aus, so laufen die Werte von α für die Kombinationen

zweiter	Ordnung	von	84,2	$(2\,B)$	bis 1560	$(C + D)$,
dritter	„	„	0,42	$(2\,C + D)$	„ 60,4	$(B + 2\,D)$,
vierter	„	„	0,12	$(3\,D + A)$	„ 2,43	$(3\,D + B)$.

Die Kombinationen zweiter und dritter Ordnung sind also durch ihre Intensität scharf geschieden.

Die Differenzschwingungen haben bedeutend geringere Intensität, denn α läuft bei den Differenzschwingungen zweiter Ordnung von 12,8 bis 54,4, bei denen dritter Ordnung von 1,6 bis 4,2.

Die Intensitäten der Differenzschwingungen entsprechen also ungefähr den Intensitäten der nächst höheren Ordnung der Summationsschwingungen.

Es ist weiter interessant, die Oberschwingungen von D, D' mit ihrer Grundschwingung zu vergleichen. Es verhält sich nach Tabelle 7

$$\frac{D}{2\,D} = \frac{1\,225\,000}{8\,850} \sim 140.$$

Also Grundschwingung: Oktave = 140 : 1.

Dasselbe Verhältnis ergibt sich größenordnungsmäßig auch aus einem Vergleich von $3\,D$ und deren Oktave $6\,D$. Es ist

$$\frac{3\,D}{6\,D} = \frac{188}{1{,}47} \sim 130.$$

Das Verhältnis $2\,D$ zu $4\,D$ liefert größenordnungsmäßig einen viel kleineren Wert, etwa 13. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß die gemessene Intensität von $4\,D$ wohl zu groß ist; $4\,D$ ist nämlich sogar stärker als $3\,D$ (vgl. weiter unten).

Nimmt man dasselbe Verhältnis von Grundschwingung zu Oktave auch für die zweite aktive Grundschwingung B an, so ergibt sich aus der gemessenen Intensität von $2\,B$ (84,2) für B der Extinktionskoeffizient zu

Tabelle 7.

Kombination	$\int k_\nu d\nu$ cm^{-2}	Kombination	$\int k_\nu d\nu$ cm^{-2}
$D' - B$	54,4	$2C + D$	0,42
$D - A$	12,8	$2C + D'$	1,08
$D' - A$	21,2	$A + 2D$	0,96
$2B$	84,2	$A + D + D'$	
$A + D - B$	1,6	$B + 2D$	60,4
$A + D' - B$	4,2	$B + D + D'$	
D	1 225 000 [1]	$B + 2D'$	
D'		$C + D + D'$	46,2
$A + D$	916	$C + 2D'$	
$A + D'$		$3D$	188 [1]
$B + D$	343	$3D'$	
$B + D'$		$3D + A$	0,12
$C + D$	1560	$3D + B$	2,43
$C + D'$		$3D + C$	2,36
$[3C]$	0,18	$4D$	690 [1]
$2B + D$	1,2	$4D'$	
$2D$	8850 [1]	$5D$	24,7 [1]
$D + D'$		$5D'$	
$2D'$		$6D$	1,47 [1]

~ 12000 und für das Verhältnis der beiden aktiven Grundschwingungen $D, D' : B = 100 : 1$. (Da für eine streng symmetrische Schwingung die Oktave nicht auftreten darf, ist der Vorausse zung über das Verhältnis von Grundschwingung zu Oktave die Annahme gleichwertig, daß der Grad der Unsymmetrie für beide aktiven Grundschwingungen gleich groß ist.)

Über die Intensität der reinen Oberschwingungen läßt sich noch folgendes aussagen: Fig. 2 gibt ein Bild über den Verlauf von $\log \int k_\nu d\nu$ für die Banden D bis $6D$. Der Verlauf ist nahezu linear, wenn man von einem Sprung zwischen $3D$ und $4D$ absieht. Da die Intensitätsangaben sich hier auf die nicht in ihre Komponenten zerlegten Schwingungen beziehen, so ist es wahrscheinlich, daß die Abweichung der Punkte von der Geraden auf die unvollständige Auflösung zurückzuführen ist. Der Sprung zwischen $3D$ und $4D$ ist deshalb wohl nicht als reell anzusehen.

Zur Ausrechnung von $\int k_\nu d\nu$ wurde k als Funktion von ν aufgetragen und der Inhalt der von k_ν gebildeten Fläche durch Auszählen erhalten. Die durch Aufspaltung in D und D' entstehenden Komponenten wurden nicht einzeln berücksichtigt.

Vergleicht man weiter die einzelnen Kombinationsschwingungen höherer Ordnung miteinander, so sieht man zunächst, daß überall, wo die

[1]) Diese Werte sind durch Auszählung der Integrationsfläche erhalten.

Komponenten von D und D' vollständig getrennt sind, die Komponente mit D' die stärkere ist, so bei $D - A$, $D' - A$, $A + D - B$, $A + D' - B$, $2C + D$, $2C + D'$, $4D$, $4D'$, $5D$, $5D'$.

Es ist weiter zu erwarten, daß die Kombinationen mit inaktiven Komponenten im Vergleich zu den Kombinationen gleicher Ordnung mit aktiven Komponenten schwächer sein müßten. Aus den Werten für $A + D$, $B + D$, $C + D$ folgt aber, daß dies nicht der Fall ist. Vielmehr ist $B + D$, die Kombination mit nur aktiven Komponenten, die schwächste. Eine Deutung

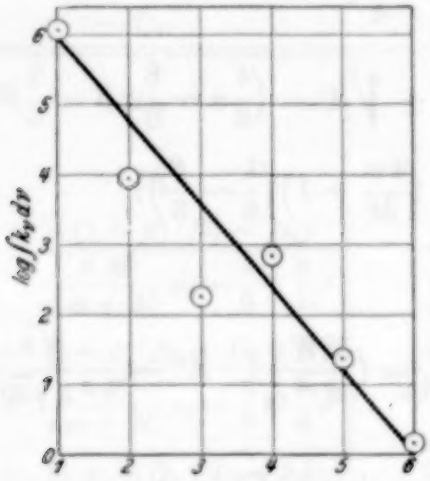


Fig. 2.

dieses Verhaltens steht noch aus. Alle diese komplizierten Verhältnisse bedürfen noch weiterer theoretischer und experimenteller Klärung.

Nimmt man also an, daß die inaktiven Komponenten relativ mit derselben Energie an den Kombinationen teilnehmen wie die aktiven Komponenten, so ergibt sich, daß die Grundschwingungen in der Richtung $C - A - B$ in ihrer Intensität abnehmen.

Gehen wir zu den Kombinationen dritter Ordnung über, so zeigt sich, daß $2D$ mit der aktiven Grundschwingung D stärker kombiniert als mit A und C. Dasselbe zeigt sich bei $3D$. Die Kombinationen mit $2D$ und $3D$ nehmen im Gegensatz zu denen mit D in Richtung $B - C - A$ ab.

§ 7. Wie schon anfangs erwähnt, hat Dennison seiner Berechnung der mechanischen Eigenfrequenzen des CH_4-Moleküls das Tetraedermodell zugrunde gelegt. Die Ergebnisse lassen sich auf CCl_4 übertragen.

In der Gleichgewichtslage liegt das C-Atom im Schwerpunkt des Tetraeders, die vier Cl-Atome in den vier Ecken. Unter der Annahme, daß sich die potentielle Energie als quadratische Funktion W der Koordi-

naten darstellen läßt, erhält Dennison vier Eigenschwingungen des Modells, eine einfache, eine doppelte und zwei dreifache.

Die allgemeine Durchrechnung für ein Molekül mit einem Zentralatom mit der Masse M und vier Eckatomen mit der Masse m ergibt für die vier Grundschwingungen[1]):

$$\nu_1 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K_2}{m}}\sqrt{4\alpha+1},$$

$$\nu_2 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K_2}{m}}\sqrt{\alpha-\frac{\beta}{4}},$$

$$\begin{matrix}\nu_3\\ \nu_4\end{matrix} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K_2}{m}}\sqrt{A \pm \sqrt{A^2-\left(\frac{4}{3}\alpha-\frac{8}{3}\alpha\beta-\frac{2}{3}\beta^2-\frac{5}{3}\beta\right)\frac{4m+M}{2M}}},$$

$$A = \alpha+\frac{\beta}{12}+\frac{1}{3}+\left(\frac{4m}{M}+1\right)\left(\frac{1}{6}-\frac{\beta}{3}\right),$$

$$\alpha = \frac{K_1}{K_2}, \quad \beta = \frac{K'}{K_2},$$

$$K_1 = \left(\frac{\partial^2 W}{\partial q^2}\right)_0, \quad K_2 = \left(\frac{\partial^2 W}{\partial r^2}\right)_0, \quad K' = -\frac{\sqrt{8}}{a\sqrt{3}}\left(\frac{\partial W}{\partial r}\right)_0,$$

potentielle Energie:

$$W = W_0 - \frac{a\sqrt{3}}{\sqrt{48}}K'\sum_1^6 q_k + \frac{a\sqrt{3}}{\sqrt{8}}K'\sum_1^4 r_k + \frac{1}{2}K_1\sum_1^6 q_k^2 + \frac{1}{2}K_2\sum_1^4 r_k^2,$$

a = normale Seitenlänge des Tetraeders, r = Entfernung C—Cl.

Die diesen Eigenschwingungen entsprechenden Normalkoordinaten x_i stehen in einer linearen Beziehung zu den von Dennison zunächst gewählten anschaulichen Koordinaten:

$q_1 \cdots q_6$: relative Verschiebungen der Cl-Atome voneinander.

$q_7 \cdots q_9$: Abstand des C-Atoms vom Schwerpunkt der Cl-Atome.

Die Beziehung lautet:

$$q_k = \sum_i^{1\ldots4} B_{ik}\, x_i \qquad k = 1 \ldots 9.$$

Tabelle 8 gibt die allgemeinen Werte der Koeffizienten B_{ik}, die von Dennison nur für $m = 1$ und $M = 12$ angegeben sind.

Da für x_1 und x_2 der Abstand des C-Atoms vom Schwerpunkt dauernd gleich 0 ist, ist das elektrische Moment dauernd gleich 0, die Schwingungen x_1 und x_2 also inaktiv. x_1 ist einfach und enthält nur eine willkürliche Phasen-

[1]) Cl. Schaefer, l. c.

Tabelle 8.

	x_1	x_2	x_3	x_4
q_1	$\sqrt{\frac{2}{3}}$	a	D_1	E_1
q_2	$\sqrt{\frac{2}{3}}$	$b-a$	D_2	E_2
q_3	$\sqrt{\frac{2}{3}}$	$-b$	D_3	E_3
q_4	$\sqrt{\frac{2}{3}}$	$b-a$	$-D_2$	$-E_2$
q_5	$\sqrt{\frac{2}{3}}$	$-b$	$-D_3$	$-E_3$
q_6	$\sqrt{\frac{2}{3}}$	a	$-D_1$	$-E_1$
q_7	0	0	$-\frac{2}{3}\frac{(1+\beta)(D_1-D_2)}{\frac{4M}{4m+M}\mu_3-\frac{4}{3}+\frac{8}{3}\beta}$	$-\frac{2}{3}\frac{(1+\beta)(E_1-E_2)}{\frac{4M}{4m+M}\mu_4-\frac{4}{3}+\frac{8}{3}\beta}$
q_8	0	0	$-\frac{4}{3\sqrt{6}}\frac{(1+\beta)(D_1+D_2+D_3)}{\frac{4M}{4m+M}\mu_3-\frac{4}{3}+\frac{8}{3}\beta}$	$-\frac{4}{3\sqrt{6}}\frac{(1+\beta)(E_1+E_2+E_3)}{\frac{4M}{4m+M}\mu_4-\frac{4}{3}+\frac{8}{3}\beta}$
q_9	0	0	$\frac{2}{3\sqrt{3}}\frac{(1+\beta)(D_1+D_2-2D_3)}{\frac{4M}{4m+M}\mu_3-\frac{4}{3}+\frac{8}{3}\beta}$	$\frac{2}{3\sqrt{3}}\frac{(1+\beta)(E_1+E_2-2E_3)}{\frac{4M}{4m+M}\mu_4-\frac{4}{3}+\frac{8}{3}\beta}$

$$a^2+b^2-ab=\frac{1}{4}$$

$$\left[1+\frac{4M}{4m+M}\cdot\frac{8(1+\beta)^2}{9\left(\frac{4M}{4m+M}\mu_3-\frac{4}{3}+\frac{8}{3}\beta\right)^2}\right](D_1^2+D_2^2+D_3^2)=1$$

$$\left[1+\frac{4M}{4m+M}\cdot\frac{8(1+\beta)^2}{9\left(\frac{4M}{4m+M}\mu_4-\frac{4}{3}+\frac{8}{3}\beta\right)^2}\right](E_1^2+E_2^2+E_3^2)=1$$

konstante. Die Doppelschwingung x_2 enthält außer der Phasenkonstante noch eine unabhängige Konstante a. Die dreifachen aktiven Grundschwingungen x_3 und x_4 enthalten außer der Phasenkonstante noch je zwei unabhängige Konstanten D_1, D_2 bzw. E_1, E_2.

Über die Form der Schwingungen läßt sich aus dem Wert der Koeffizienten folgendes aussagen: Für x_1 bleiben die Abstände der Cl-Atome dauernd untereinander gleich. Das ergibt folgendes Bild: Das C-Atom bleibt in Ruhe. Die Cl-Atome schwingen in der auf das C-Atom hinweisenden Richtung.

Bei der Doppelschwingung x_2 schwingen die Cl-Atome in Ellipsen auf einer konzentrischen Kugel um das in Ruhe bleibende C-Atom. Daß die Cl-Atome dauernd auf einer Kugel bleiben, erklärt sich aus dem Nichtauftreten der Konstanten $K_2 = \left(\frac{\partial^2 W}{\partial r^2}\right)_0$ in dem Wert für ν_2.

Über den allgemeinen Charakter der aktiven Grundschwingungen x_3 und x_4 läßt sich nichts Näheres angeben. Das C-Atom bewegt sich auf einer Ellipse, deren Lage und Exzentrizität durch die willkürlichen Anfangskonstanten gegeben ist.

Schließlich bleibt noch die Frage zu beantworten, welche von den im Ramaneffekt gefundenen Grundschwingungen A, B, C, D den hier beschriebenen Eigenschwingungen des Moleküls entsprechen. Es ist klar, daß D, D' der kurzwelligsten aktiven Schwingung entsprechen muß, nach den Formeln also $D = \nu_3$. Die übrigen Schwingungen sind zuerst von Cl. Schaefer (l. c.) identifiziert worden. Eine direkte Bestätigung gibt Trumpy (l. c.), indem er die Verhältnisse ν_n/ν_1 als Funktion der Molekülkonstanten α, β aufträgt. Für bestimmte Werte von α, β nähern sich die Kurven ν_n/ν_1 den experimentell gefundenen Verhältnissen. Daraus ergibt sich, daß

$A = \nu_2$, der inaktiven doppelten Schwingung,
$B = \nu_4$, der aktiven dreifachen Schwingung,
$C = \nu_1$, der inaktiven einfachen Schwingung,
$D = \nu_3$, der aktiven dreifachen Schwingung

zu setzen ist. Auch die Polarisation der Ramanlinien spricht für diese Zuordnung[1]).

Die Dennisonsche Theorie liefert in den Werten für q_7, q_8, q_9 in Tabelle 8 ohne weiteres auch das elektrische Moment der Schwingungen ν_3 und ν_4. Es ist deshalb möglich, die von der Theorie gelieferten Intensitäten mit den gemessenen Werten zu vergleichen. Wie oben gezeigt, findet man für das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten $\int k_\nu \, d\nu$ für ν_3 und ν_4 durch Extrapolation mit Hilfe der Oktave ungefähr 100 : 1. Die Quantentheorie liefert folgende Beziehungen:

Ist A_m^n die Übergangswahrscheinlichkeit für spontane Ausstrahlung für einen Übergang vom Zustand m nach dem Zustand n ($\varepsilon_m > \varepsilon_n$), so gilt für unsere beiden aktiven Grundschwingungen ν_3 und ν_4 nach bekannten Beziehungen:

$$\frac{A_3^0}{A_4^0} = \left(\frac{\nu_3}{\nu_4}\right)^3 \frac{R_3^2}{R_4^2},$$

[1]) Vgl. H. Placzek, Leipziger Vorträge 1931, S. 98.

wobei

$$h^2 = q_7^2 + q_8^2 + q_9^2$$

und R den Abstand des C-Atoms vom Schwerpunkt der Cl-Atome bedeutet.

Mit Hilfe der Beziehungen

$$B_n^m = \frac{c}{h N_n \cdot \nu} \cdot \alpha, \quad p_n B_n^m = p_m B_m^n,$$

$$\frac{A_m^n}{B_m^n} = \frac{8 \pi h}{c^3} \cdot \nu^3,$$

wobei B_n^m die Übergangswahrscheinlichkeit für Übergang aus dem Zustand n nach dem Zustand m ($\varepsilon_n < \varepsilon_m$) unter Absorption des Lichtes bedeutet, $\alpha = \int k_\nu \, d\nu$ der integrale Absorptionskoeffizient, B_m^n die Übergangswahrscheinlichkeit für induzierte Ausstrahlung ist ($\varepsilon_m > \varepsilon_n$) und p_m, p_n die statistischen Gewichte sind, erhält man

$$\frac{A_3^0}{A_4^0} = \frac{p_4}{p_3} \left(\frac{\nu_3}{\nu_4}\right)^2 \cdot \frac{\alpha_3}{\alpha_4}.$$

Da ν_3 und ν_4 beides dreifache Schwingungen sind, ist $p_3 = p_4$ zu setzen.

Ein Vergleich gibt:

$$\frac{\alpha_3}{\alpha_4} = \frac{\nu_3}{\nu_4} \cdot \frac{R_3^2}{R_4^2}.$$

Für

$$h^2 = q_7^2 + q_8^2 + q_9^2$$

erhält man aus Tabelle 8:

$$R_3^2 = \frac{\frac{8}{9}(1+\beta)^2}{\left(\frac{4M}{4m+M} \cdot \mu_3 - \frac{4}{3} + \frac{8}{3}\beta\right)^2 + \frac{4M}{4m+M} \cdot \frac{8}{9}(1+\beta)^2},$$

$$R_4^2 = \frac{\frac{8}{9}(1+\beta)^2}{\left(\frac{4M}{4m+M} \cdot \mu_4 - \frac{4}{3} + \frac{8}{3}\beta\right)^2 + \frac{4M}{4m+M} \cdot \frac{8}{9}(1+\beta)^2}.$$

Dabei ergibt sich μ_3, μ_4 aus

$$\mu_3 = (2\pi\nu_3)^2 \cdot \frac{m}{K_2}, \quad \mu_4 = (2\pi\nu_4)^2 \cdot \frac{m}{K_2}.$$

Nach Trumpy ist

$$\nu_3 = 790 \qquad \alpha = \quad 0{,}30$$
$$\nu_4 = 311 \qquad \beta = -0{,}33 \qquad K_2 = 20{,}0 \cdot 10^4.$$

Daraus ergibt sich

$$\mu_3 = 6{,}49, \quad \mu_4 = 1{,}01$$

und

$$\frac{R_3^2}{R_4^2} = 23{,}76,$$

$$\frac{\nu_3}{\nu_4} \cdot \frac{R_3^2}{R_4^2} = \frac{790}{311} \cdot 23{,}76 = 60{,}5 = \frac{\alpha_3}{\alpha_4}.$$

Der theoretische Wert 60,5 kommt also ziemlich gut an den experimentellen Wert 100 heran, wenn man die Ungenauigkeit in den Angaben für α_3 und α_4 berücksichtigt.

Zu bemerken ist, daß die Theorie auch darin mit der Messung übereinstimmt, daß von den aktiven Grundschwingungen bei CCl_4 die kurzwellige, bei CH_4 die langwellige die intensivere ist (s. Dennison, l. c.).

§ 8. Die Frage der Aufspaltung der aktiven Grundschwingungen D in zwei Komponenten ist von A. Langseth[1]) in seiner Arbeit über Feinstruktur der Ramanbanden untersucht worden. Langseth hat bei allen vier im Ramaneffekt auftretenden Grundschwingungen eine Aufspaltung in zwei bzw. drei Komponenten beobachten können. Zunächst lag die Vermutung nahe, daß es sich um einen Isotopieeffekt des Chlors handeln könne. Dem widersprach aber, daß bei den Banden A, B und D die Aufspaltung viel größer war, als auf Grund eines derartigen Effektes erwartet werden konnte. Nur bei der einfachen inaktiven Schwingung C, die in drei Komponenten zerfiel, konnte die Aufspaltung auf das Vorhandensein der drei Isotopen $CCl_4^{(35)}$, $CCl_3^{(35)}Cl^{(37)}$, $CCl_2^{(35)}Cl_2^{(37)}$ zurückgeführt werden. Die Aufspaltung von A, B, D dagegen deutet Langseth, so wie es schon von Cl. Schaefer für D getan worden ist, durch Asymmetrie des Moleküls. Diese Annahme wird durch Messungen an CBr_4 bestätigt, wobei die Aufspaltung der Grundschwingung C wegfällt, A, B, D wie bei CCl_4 in je zwei Komponenten zerfallen. Von den aufgespaltenen Schwingungen A, B, D unterscheidet sich D dadurch von den anderen, daß an ihr hauptsächlich Valenzkräfte beteiligt sind, bei den anderen dagegen Deformationskräfte. Da bei D die beobachtete Aufspaltung am größten ist, wird gefolgert, daß die Unsymmetrie hauptsächlich die vom C-Atom ausgehenden Valenzkräfte betrifft, was auch durch das Fehlen der Aufspaltung bei $SiCl_4$ bestätigt wird.

Fermi[2]) sucht bei CCl_4 ebenso wie beim Ramanspektrum der Kohlensäure die Aufspaltung von D in zwei Komponenten durch eine „Quasi-

[1]) A. Langseth, ZS. f. Phys. **72**, 350, 1931.
[2]) E. Fermi, ZS. f. Phys. **71**, 250, 1931.

entartung" zu erklären. Diese Quasientartung beruht bei CCl_4 auf dem Umstand, daß die Frequenz ν_D der aufgespaltenen Schwingung D gleich $\nu_B + \nu_C$, also gleich der Summe der beiden Grundschwingungen B und C ist.

$$\left(\nu_D = \frac{\nu_{D_1} + \nu_{D_2}}{2} = 776, \quad \nu_{B+C} = 772\right)$$

Die dadurch entstehende Koppelung der Terme führt quantenmechanisch zu einer Aufspaltung. Diese Erklärungsweise würde aber bei CCl_4 z. B. für die Deutung der von Langseth gemessenen Aufspaltung von A nicht mehr ausreichen. Bei CBr_4 müßte man für die ebenso stark wie bei CCl_4 aufgespaltene Schwingung D schon eine Entartung höherer Ordnung $(A + 2C)$ annehmen. Alles zusammengenommen scheint also die von Langseth gegebene Deutung den Tatsachen doch eher gerecht zu werden als die Fermische Deutung.

Zusammenfassung.

1. Die ultrarote Absorption des Tetrachlorkohlenstoffs ist von $1\,\mu$ bis zu $22\,\mu$ durchgemessen worden.

2. Von den 38 gefundenen Banden ließen sich alle als Kombinationen der vier im Ramaneffekt gefundenen Grundschwingungen erklären.

3. Die aus dem Ramaneffekt bekannte Aufspaltung der vierten Grundschwingung in zwei Komponenten wurde durch Absorptionsmessung an CCl_4-Dampf bestätigt.

4. Das Verhältnis der Intensitäten der beiden aktiven Grundschwingungen steht im Einklang mit dem nach dem Korrespondenzprinzip sich ergebenden Wert.

Breslau, Physikal. Institut der Univ., August 1932.

Beiträge zur Kenntnis elektrischer Leitfähigkeit deformierter Na Cl-Kristalle[1]).

Von **Z. Gyulai** in Szeged, Ungarn.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 18. August 1932.)

Na Cl-Pastillen zeigen bei allseitigem Druck auf plötzliche Drucksteigerung einen plötzlichen Leitfähigkeitsabfall. Na Cl-Pastillen zeigen auf etwas erhöhter konstanter Temperatur eine sehr große, rasch fallende Leitfähigkeit. Bei den größten Leitfähigkeiten ist eine Abweichung vom Ohmschen Gesetz vorhanden, die jedoch mit Fortschreiten des Temperungsvorgangs aufhört.

1. Die folgenden Untersuchungen bilden die Fortsetzung der Untersuchungen über Druckeffekte, die ich mit D. Hartly zusammen vor 3 Jahren veröffentlicht habe[2]). Der Druckeffekt bestand darin, daß natürliche Na Cl-Kristalle unter einseitigem Druck in ihrer Leitfähigkeit sprunghafte Vergrößerungen gezeigt haben, die nachher langsam abgeklungen sind. Die Erscheinung wurde so interpretiert, daß in dem Deformationsvorgang neue Ionen sich in dem Elektrizitätstransport betätigen. Joffé[3]) hat in einer größeren kritischen Arbeit den oben erwähnten Druckeffekt mit der Nichtbeachtung der Raumladungen erklären wollen. Zur Begründung seiner Stellungnahme führt er eine schematische, auf ausgeführten Versuchen beruhende Kurve (Fig. 9) an, jedoch ohne nähere Versuchsdaten.

2. Ohne die von Joffé angedeuteten Versuche zu wiederholen, hielt ich es für zweckmäßiger, das Versuchsmaterial in anderen Richtungen zu erweitern. Es bot sich hier die Möglichkeit, die Wirkung eines *allseitigen* Druckes auf die Leitfähigkeit eines Haufens von Na Cl-Kriställchen zu untersuchen. Als Untersuchungsmaterial diente eine gepreßte Pastille aus chemisch-reinem Material (von Kahlbaum zur Analyse mit Garantieschein), das nach vorhergehendem Ausglühen im Mörser zu Kristallen kleiner als 0,1 mm Kantenlänge zerkleinert wurde. Bei der Herstellung der Na Cl-Pastille können wir folgende makroskopische Beobachtung machen: Die Pastille wird schon bei Zimmertemperatur sehr hart und opalisierend durchscheinend. Wenn wir eine Pastille zerbrechen, so sehen wir ein Hauf-

---

[1]) Vorgetragen in der Sitzung des Gauvereins Niedersachsen der D. Phys. Ges. am 17. Juli in Kiel.

[2]) Z. Gyulai u. D. Hartly, ZS. f. Phys. **51**, 358, 1928; ferner Z. Gyulai, Metallwirtsch. **8**, 1038, 1929.

[3]) A. Joffé, ZS. f. Phys. **62**, 730, 1930.

werk von größeren Kristallen als im Ausgangsmaterial. Die Kristalle des Pulvers sind also unter dem Druck nicht nur zusammengeschweißt worden, sondern sind auch größer geworden. Es müssen also mehrere kleine Kristalle zu einem größeren zusammengewachsen sein. Es ist in der Pastille unter Wirkung des Druckes eine intensive Rekristallisation aufgetreten.

Gegenüber dem oben erwähnten einseitigen Druck ist also hier ein entgegengesetzter Vorgang aufgetreten. Beim einseitigen Druck Gleitung, Fließen, Verschlechterung des Kristallgefüges —, hier beim allseitigen Druck Zusammenwachsen mehrerer verschieden orientierter Kristalle. Ich habe nun die elektrische Leitfähigkeit einer Pastille während des Rekristallisationsvorgangs untersucht. Die Versuchsanordnung war folgende (siehe Fig. 1):

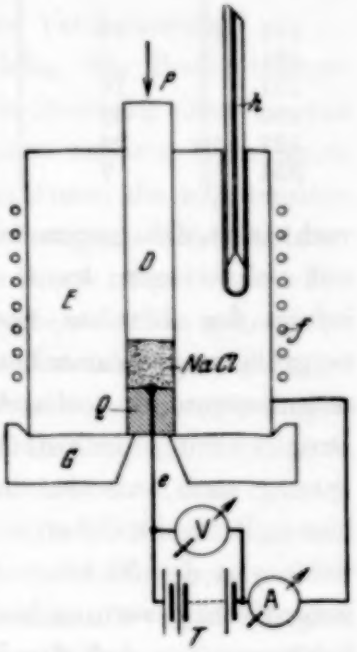


Fig. 1.
D Stahlbolzen. *E* Stahlgefäß. NaCl Kriställchen. *Q* durchbohrter Quarzzylinder. *e* kupferne Elektrode. *T* Anodenbatterie bis 100 V. *V* Voltmeter. *A* Amperemeter (Spiegel- oder Zeigergalvanometer). *f* Heizspirale. *P* Druck. *G* Grundplatte.

Es muß bemerkt werden, daß diese Art des Zusammendrückens mit Rücksicht auf die große Plastizität des NaCl wohl schon bei Zimmertemperatur, aber bestimmt von 100° C aufwärts einen allseitigen, gleichmäßigen Druck liefert. Die Leitfähigkeitsmessungen habe ich absichtlich in einer späteren Periode der Rekristallisation vorgenommen. Die Pastille wurde zusammengepreßt und längere Zeit auf verschiedenen Temperaturen gehalten. Vor einer Druckmessung wurde die Temperatur längere Zeit konstant gehalten und es wurde erst dann gemessen, wenn die Stromwerte konstant waren. Zur Messung wurde bei angeschalteter Spannung der Gang des Galvanometers während des Anziehens der Druckschraube beobachtet. Das Resultat ist folgendes: Es folgt auf die Drucksteigerung bei verschiedenen Temperaturen immer ein plötzliches Fallen des Leitungsstroms. Die Drucksteigerung erfolgte innerhalb 1 bis 2 Sekunden. Die Stromwerte erleiden nachher immer noch kleinere Änderungen, bald nach unten oder bald etwas nach oben hin (siehe dazu die Tabelle 1).

Die Erklärung dieser Erscheinung kann zwanglos folgendermaßen gegeben werden: Unter der Druckwirkung wird die Länge der Pastille

Tabelle 1.

Sprunghafter Stromabfall in der Pastille Nr. 4 unter der Wirkung allseitigen Drucks.

Temperatur	Zeitdauer der konstanten Temperatur	Konstante Leitfähigkeit vor dem Pressen	Leitfähigkeit nach dem Pressen	Sprunghafter Stromabfall
°C	Std.	in 10^{-10} Amp./Volt		%
144	19			
99	7			
214	13	1380	930	32,6
			langsam steigend bis 1070	
214	14	1070	897	16,2
			in 2 Min. fallend bis 875, dann in 5 Min. steigend bis 1000	
144	24			
191	9			
121	16			
193	22	210	161	24,3
122	24			
254	7	1140	1040	8,8

verkleinert, diese geometrische Formänderung würde eine Stromvergrößerung mit sich bringen; wenn der Kontakt zwischen der Pastille und Elektrode infolge des Druckes besser würde, so würde das wieder eine Stromvergrößerung verursachen; schließlich ist in der Pastille auch eine Polarisationsspannung vorhanden und wenn diese im Sinne von Joffé auf die Druckwirkung hin aufhören sollte, würde das hier ebenfalls einen Stromsprung nach aufwärts mit sich bringen. Also alle Wirkungen, die man hier in Betracht ziehen kann — einschließlich der Jofféschen Erklärungsweise von der Nichtbeachtung der Raumladungen — sollten eine Stromvergrößerung verursachen und doch geschieht gerade das Gegenteil. Die Erklärung ist, daß die Druckvergrößerung in der Pastille eine intensive Rekristallisation bewirkt; Teile, wo noch unvollkommene Berührungsflächen vorhanden waren, rücken jetzt einander näher: Ionen, die bisher an Kanten und Flächen nur einseitig gebunden waren, rücken jetzt an andere Ionen näher und werden infolge der elektrostatischen Ionenkräfte in das ganze Gefüge fester eingebaut. Dies festere Zusammenwachsen der einzelnen Kristalle ist auch makroskopisch zu beobachten. Werden nämlich Pastillen bei verschiedenem Drucke und verschiedenen Temperaturen hergestellt, so kann man schon äußerlich erkennen, welche Pastillen bei größerem Drucke oder höheren Temperaturen hergestellt wurden. Unter größerem Druck werden die Pastillen besser durchscheinend; das ist ein Zeichen des besseren Zusammenwachsens der einzelnen Kristallite. Es genügt sogar, die Temperatur nur bis 100° zu erhöhen, um bei genügend großem

Drucke wasserklare Pastillen zu erhalten. Eine solche Pastille trägt schon kein äußerliches Zeichen ihres Ursprungs aus einem feinen Pulver.

Stellen wir also die jetzigen Stromverkleinerungen mit den früher beobachteten Stromvergrößerungen zusammen, so können wir eine einheitliche Erklärung der Effekte geben. Die einseitige Beanspruchung verdirbt die regelmäßige Anordnung der Ionen und solange die Ionen eine stabile Lage annehmen, nehmen sie in stärkerem Maße an dem Stromtransport teil. Demgegenüber nehmen bei den Pastillen viele Ionen, welche durch den allseitigen Druck eine festere Bindung erfahren, an dem Stromtransport viel weniger Anteil als früher. Noch präziser ausgedrückt erfahren in beiden Fällen die Produkte der beweglichen Ionenzahl und ihrer Beweglichkeit eine sprunghafte Vergrößerung oder Verkleinerung.

3. Nach diesen Ergebnissen war es zweckmäßig, das Beobachtungsmaterial weiter auszudehnen, und zwar womöglich in Richtung einer feineren mechanischen Beeinflussung der Ionen als bei groben äußeren Wirkungen. Für diesen Zweck haben sich bei höheren Temperaturen die sogenannten Entfestigungs- oder Erholungserscheinungen verfestigter Kristalle dargeboten. Es ist bekannt, daß Na Cl-Kristalle durch Druck oder Abschrecken optisch anisotrop werden und die optische Anisotropie zwischen gekreuzten Nicols leicht zu beobachten ist. Werden solche Kristalle getempert, so verschwindet die optische Anisotropie. Diese optische Anisotropie zeigen auch die von mir hergestellten Pastillen; es existieren also in ihren kleinen Kristallen starke Spannungen. Ich habe bei verschiedenen Temperaturen Pastillen mit angepreßten Elektroden hergestellt. Als Elektroden dienten Graphit- und Kupferpulver, ferner durch Kathodenzerstäubung hergestellter Metallbeschlag[1]). Die Pastillen kamen dann zwischen zwei Elektroden in einen elektrischen Ofen und wurden auf einer höheren Temperatur längere Zeit konstant gehalten und die elektrische Leitfähigkeit während des Entfestigungs- oder Erholungsvorgangs beobachtet. Die Pastille stand eine Stunde lang unter Druck in der Schraubenpresse. Die Pastillen hatten eine Zylinderform von 5 bis 10 mm Höhe und 11 mm Durchmesser, vor dem Messen wurde die Mantelfläche ungefähr 0,5 mm dick abgefeilt. Bevor die eigentliche Meßtemperatur eingestellt wurde, hielt ich die Temperatur mehrere Stunden auf ungefähr 60° C, damit die Oberfläche von eventueller Feuchtigkeit befreit werde. Nach Einstellen der Meßtemperatur begann sofort die Beobachtung der Leitfähigkeit und es war möglich, sowohl mit Gleichstrom, als auch mit Wechselstrom zu beobachten. Der Wechsel-

[1]) Für die Herstellung des Platinkontakts sei auch an dieser Stelle den Herren G. Baintner und T. J. Kisfaludy herzlich gedankt.

Tabelle 2.

Zeitlicher Abfall der Leitfähigkeit bei konstanter Temperatur.

K = elektrische Leitfähigkeit mit Wechselstrom gemessen in 10^{-10} Amp./Volt.
t = Zeitdauer der konstanten Temperatur in Stunden.
T = Meßtemperatur in Celsiusgraden. Meßspannung 91 Volt.

Pastille Nr. 3 bei 120° C gepreßt			Pastille Nr. 9 bei 20° C gepreßt			Pastille Nr. 10 bei 20° C gepreßt. Nach der Herstellung 15 Tage gemessen		
t	T °C	K	t	T °C	K	t	T °C	K
3h15′	111	7420·10⁻¹⁰	0′	113	23 300	10′	123	2170
5 18	111	4810	42		13 980	40	123	1900
22		109,7	1h12		6 990	1h34		1510
45		38	1 48		4 020	2 44		700
93		7,1	3		1 950	6		436
117		4,4*	3 34		1 530	23		134
189		1,6	17		235	31		82,5
			40		122	47		34,6
			70		22,3*	73		21,9
			161		6,1	129		13,4
			193		2,4	248	133	5,5
			305		0,47	393	135	4,5
			380		0,48			

* Von hier ab mit Gleichstrom gemessen.

strom war eigentlich ein durch einen drehbaren Kommutator hergestellter, kistenförmiger Strom[1]).

Die Ergebnisse der Untersuchungen können in zwei Sätzen zusammengefaßt werden:

a) Die Leitfähigkeit setzt mit außerordentlich hohem Wert ein und zeigt — trotz der konstanten Temperatur — einen meist sehr raschen, immer langsamer werdenden, aber sehr lang dauernden Abfall. Einige Zahlen enthält die Tabelle 2. Die Pastille Nr. 3 bei 111° C Temperatur setzt ein mit einer Leitfähigkeit von $7420 \cdot 10^{-10}$ Amp./Volt bei 91 Volt Meßspannung. Nach 186 Stunden sinkt die Leitfähigkeit auf $1{,}6 \cdot 10^{-10}$ Amp./Volt herab. Ebenfalls zeigt die Pastille Nr. 9 ein Fallen von $23300 \cdot 10^{-10}$ Amp./Volt auf den Wert von $0{,}48 \cdot 10^{-10}$ Amp./Volt. Die Pastille Nr. 10 setzt mit einem ziemlich kleinen Wert ein. Da bei dieser Pastille zwischen Herstellung und Messung 15 Tage verstrichen sind, kann man daran denken, daß schon bei Zimmertemperatur eine Art langsamer Erholung auftritt. Während der Kathodenzerstäubung wird die Pastille auch unkontrollierbar

[1]) Siehe Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **67**, 813, 1931.

erwärmt; das trägt dazu bei, daß hier der Anfangswert kleiner ausfällt. Sonst zeigt diese Pastille auch beide charakteristischen Eigenschaften, also den zeitlichen Abfall und die im Satz b) folgende. Die Werte der Pastille Nr. 9 zeigt die Fig. 2.

b) In dem Bereich der anfänglichen großen Leitfähigkeiten gilt Strom-Spannungs-Proportionalität nicht. Dies zeigen die Zahlen der Tabelle 3, und wiederum für den Fall der Pastille Nr. 9 die Fig. 3. Die Abweichung von der Strom-Spannungs-Proportionalität ist bei den größten Leitfähigkeitswerten am größten. Mit fallender Leitfähigkeit wird auch die Proportionalitätsabweichung immer kleiner, bis sie endlich ganz aufhört. Sobald die Leitfähigkeit ihren konstanten Wert erreicht, stellt sich auch Strom-Spannungs-Proportionalität in dem von mir verwendeten Spannungsbereich — von 6 bis 100 Volt — und innerhalb der von mir erreichten Genauigkeit ein. Im späteren Verlauf dieser Beobachtungen wurden die Pastillen zwecks Bestimmung der Temperaturkoeffizienten öfters auf verschiedene höhere Temperaturen gebracht. Späterhin sollen noch Messungen ausgeführt werden, um festzustellen, wie schnell sich der endgültige stabile Zustand der Pastille bei immer höheren Temperaturen einstellt.

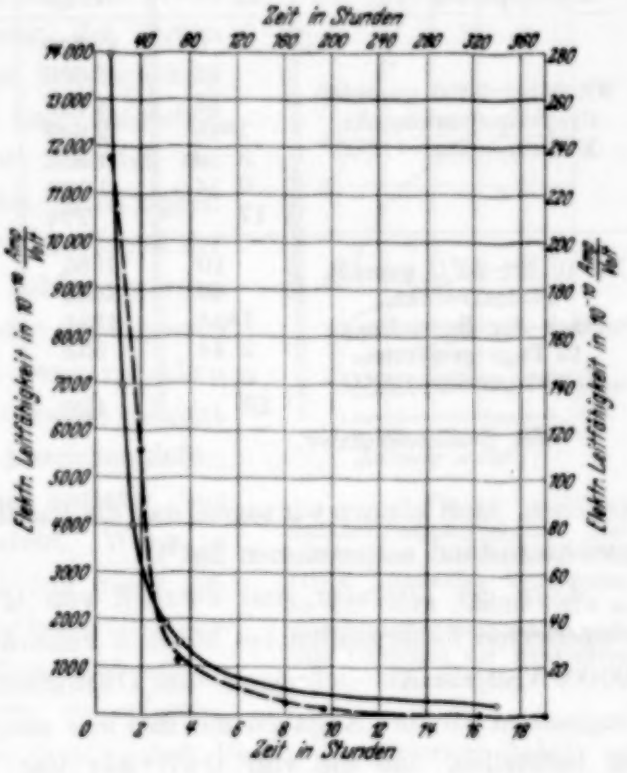


Fig. 2.

Der zeitliche Abfall der elektrischen Leitfähigkeit bei 111° C konstanter Temperatur, bei 91 Volt Meßspannung. Für die ausgezogene Kurve gelten die Abszissen unten und die Ordinaten links; für die gestrichelte Kurve gelten die Abszissen oben und die Ordinaten rechts. Der erste Punkt der gestrichelten Kurve ist der letzte Punkt der ausgezogenen Kurve in vergrößertem Maßstabe.

Zum Zeichen des stabilen Zustandes der Pastille benutzte ich neben der konstanten Leitfähigkeit die Temperaturkoeffizienten. Wenn die Temperaturkoeffizienten den Wert der Literaturangaben reproduzierbar

Tabelle 3.

Die Spannungsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit mit Wechselstrom gemessen in* 10^{-10} Amp./Volt Einheiten.

Pastille	Zeitdauer der konstanten Temperatur	Meßspannung in Volt			
		6,5	23,0	45.8	91,0
Nr. 3 bei 120°C gepreßt, Kupferpulverkontakt, Meßtemperatur 111°C	3h15′	5430	5830	6300	7420
	5 18	3920	3980	4250	4810
	22	111,8	111,0	109,8	109,7
Nr. 9 bei 20°C gepreßt, Graphitpulverkontakt, Meßtemperatur 113°C	0′	12 370	15 100	20 200	23 300
	42	6 800	9 430	11 370	13 980
	72	4 510	5 030	5 940	6 990
	1h48	2 640		3 330	4 020
	3 0	1 500	1 530	1 590	1 950
	3 34	1 105	1 210	1 310	1 530
	17	224	215	225	235
Nr. 10 bei 20°C gepreßt, Platinkontakt, Nach der Herstellung 15 Tage gemessen, Meßtemperatur 123°C	10′	1585	1830	1950	2170
	40	1434	1595	1705	1900
	1h34	1231	1310	1400	1510
	2 44	553	620	664	700
	6		407	431	436
	23	126	123,6	132,7	134

* Mit Drehkommutator.

erreichen, dann können wir sagen, daß die Pastille ihren endgültigen Gleichgewichtszustand angenommen hat[1]).

4. In der Literatur sind kürzlich von Quittner und Beran[2]) an temperierten Einkristallen bei höheren Feldstärken von 4500 Volt/cm bis 100000 Volt/cm Abweichungen vom Ohmschen Gesetz gemessen worden. Vergleichen wir ihre Angaben mit den hier mitgeteilten Zahlen, so können wir feststellen, daß die von Quittner und Beran beobachteten Abweichungen auf 1 Volt umgerechnet ungefähr 10^4mal kleiner sind als die hier beschriebenen, allmählich abklingenden Abweichungen. Ob die von Quittner und Beran beobachteten Abweichungen Eigenschaften des Kristallgitters oder nur letzte Reste der vorausgegangenen mechanischen Zustandsänderungen der Kristalle sind, diese Frage kann erst auf Grund weiterer Untersuchungen entschieden werden.

Von dem Mechanismus der hier beobachteten Erscheinungen können wir uns also das folgende Bild machen: In den kleinen Kristalliten der Pastille sind nach der Herstellung starke Spannungen vorhanden. Diese

[1]) Von den Zahlenangaben für die Temperaturkoeffizienten sehe ich hier ab, weil ich auf die zwei Temperaturkoeffizienten in einer späteren Mitteilung eingehender zurückzukommen beabsichtige.

[2]) F. Quittner u. O. Beran, ZS. f. Phys. **66**, 774, 1930.

Spannungen trachten sich auszugleichen und dieser Ausgleichsvorgang geht bei etwas höherer Temperatur ziemlich rasch vor sich. Das in der Literatur oft verwendete Tempern der Kristalle und Pastillen hat eben die Herstellung eines stabilen Zustandes in dem Untersuchungsmaterial bezweckt. Dieser Ausgleich der vorhandenen Spannungen kann nur durch Ionenbewegungen vor sich gehen. Es genügt also die etwas erhöhte Temperaturbewegung der Ionen dazu, daß sie aus ihrer Lage herausgerückt werden und eine stabilere Lage aufsuchen können. Messen wir aber während der Dauer dieses Vorganges die Leitfähigkeit der Pastille, also bringen wir die Ionen der Pastille in ein elektrisches Feld, so werden sie dort in größerer Zahl oder auf längeren Wegstrecken wandern, als wenn sie schon in ihrer stabilen Gleichgewichtslage gelagert wären. Es sprechen einige Anzeichen dafür, daß der Vorgang teilweise unstetig aus größeren Ionenlawinen besteht. Wenn es gelingen wird, die Beobachtung dieser Erscheinung in ganz kleinen Zeitintervallen auszuführen, so kann man hoffen, noch nähere Einzelheiten des Vorganges zu erfassen.

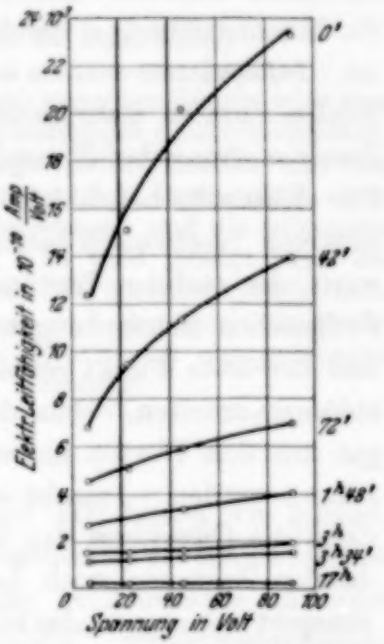


Fig. 3.
Spannungsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit bei 111° C konstanter Temperatur an der Na Cl Pastille Nr. 9 in verschiedenen Zeitpunkten nach dem Einstellen der konstanten Temperatur.

Zusammenfassung. In dem vierten Punkt der zitierten Arbeit von Joffé steht: „Der Temperaturgang der Leitfähigkeit sämtlicher bis jetzt gemessenen Kristalle zeigt, daß nur eine Ionenart (die Gitterionen) für die Leitfähigkeit (nach v. Hevesy auch für die Diffusion) in Betracht kommt. Die Leitfähigkeit wird innerhalb der Meßgenauigkeit durch die Formel wiedergegeben:

$$\sigma = A \cdot e^{-\frac{B}{T}}.$$

Für die Lockerionen bleibt nichts übrig." Es sind aber bei mechanischen Beanspruchungen der Kristalle im Mittel alle Kristallbausteine in Mitleidenschaft gezogen; und so ist es schwer vorstellbar, daß, wenn im Stromtransport und in der Verformung immer dieselben Ionen den Vorgang bewerkstelligen, in der Leitfähigkeit doch keine Wirkung einer Verformung zu bemerken sei. Die hier geschilderten drei Erscheinungen, also: sprung-

hafter Stromabfall unter allseitigem Druck, Stromabfall während der Entfestigung oder Erholung verfestigter Kristalle und ein vorübergehendes Abweichen vom Ohmschen Gesetz vor dem Einstellen des Gleichgewichtszustandes im Kristallinnern — geben experimentelle Beweise dafür, daß die Ionenleitfähigkeit durch mechanische Zustandsänderungen beeinflußbar ist. *Infolgedessen müssen wir in dem Kristallinnern einen stabilen und einen labilen Zustand unterscheiden. Der labile Zustand existiert während der Dauer mechanischer Einwirkungen und als Nachspiel solcher Einwirkungen.* Die elektrische Leitfähigkeit während der labilen Zustände rührt größtenteils von mechanisch beeinflußten Ionen her und kann die Leitfähigkeitswerte der stabilen Zustände um mehrere tausendmal übersteigen. Die Joffé schen Behauptungen gelten für die *stabilen* Zustände der Kristalle, und der erste Punkt seiner Schlußfolgerung — nämlich, daß die Ionenablösungsarbeiten, welche durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt wurden, gut mit den Werten übereinstimmen, welche aus der Schmelzwärme bestimmt werden — macht es sehr wahrscheinlich, daß in dem *stabilen* Zustand die *Gitterionen* den Stromtransport bewerkstelligen. Ob in diesem stabilen Zustande noch Lockerionen in sehr kleiner Menge am Stromtransport teilnehmen, das können erst weitere und sehr verfeinerte Messungen entscheiden.

Die mitgeteilten Messungen bilden den ersten Abschnitt der Untersuchungen, für welche ich von der *Széchenyi*-Wissenschaftlichen Gesellschaft größere Mittel erhalten habe; ich spreche dafür der *Széchenyi*-Wissenschaftlichen Gesellschaft auch hier meinen tiefsten Dank aus.

Szeged (Ungarn), Physikalisches Institut der Franz Josefs Universität.
März 1932.

Generelle Feldtheorie

Von **J. A. Schouten** und **D. van Dantzig** in Delft

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Juni 1932.)

Auf dem Boden der Theorie der projektivzusammenhängenden Räume wird eine Theorie aufgestellt, die einheitlich die Bewegungsgleichungen (makroskopischer) materieller Teilchen unter Einfluß von elektromagnetischen Kräften und von der Gravitation, die Einsteinschen Feldgleichungen bei Anwesenheit eines elektromagnetischen Feldes, die Maxwellschen Gleichungen und die (allgemein relativistischen) Diracschen Gleichungen liefert. Es wird gezeigt, daß die „projective relativity" von Veblen und Hoffmann, die (projektivisierte) neue einheitliche Feldtheorie von Einstein und Meyer und die (projektivisierte) fünfdimensionale Relativitätstheorie von Kaluza-Klein den obengenannten Forderungen nicht zu genügen vermögen.

Einleitung.

In zwei vorläufigen Mitteilungen GF I und II[1]) haben wir gezeigt, daß es möglich ist, die Einsteinsche Gravitationstheorie, die Maxwellsche Feldtheorie und die Schrödinger-Diracsche Wellentheorie in einer einheitlichen Theorie, der „generellen Feldtheorie", zusammenzufassen. Obwohl diese Zusammenfassung rein formaler Natur ist und nicht auf neuen *physikalischen* Hypothesen beruht, scheint es uns, daß die große Vereinfachung, die der neue Formalismus bringt, dem Gegenstand ein genügend großes Interesse verleiht, um eine Darstellung der Theorie in einer physikalischen Zeitschrift zu rechtfertigen, um so mehr, weil wir die feste Überzeugung haben, daß die Methode, als heuristisches Prinzip von *Physikern* angewandt, zu durchaus neuen Resultaten führen kann, welche wir, die wir nur Mathematiker sind, ihr noch nicht zu entlocken gewagt haben.

Der Grundgedanke ist folgender. Ebenso wie in der gewöhnlichen Relativitätstheorie wird jedem Weltpunkte eine lokale vierdimensionale

---

[1]) Wir zitieren öfters abkürzend die folgenden Arbeiten: DE: J. A. Schouten, Dirac equetions in general relativity. Journ. Math. Phys. **10**, 239—283, 1931. — TPZ: D. van Dantzig, Theorie des projektiven Zusammenhangs n-dimensionaler Räume. Math. Ann. **106**, 400—454, 1932. — APD I, II: D. van Dantzig, Zur allgemeinen projektiven Differentialgeometrie, I Einordnung der Affingeometrie, II X_{n+1} mit eingliedriger Gruppe. Proc. Amsterdam **35**, 524—534, 534—542, 1932. — GF I, II: J. A. Schouten u. D. van Dantzig, Zum Unifizierungsproblem der Physik; Skizze einer generellen Feldtheorie. Proc. Amsterdam **35**, 642—655, 1932. Zur generellen Feldtheorie; Diracsche Gleichung und Hamiltonsche Funktion. Ebenda S. 844—852.

Mannigfaltigkeit [die „lokale E_4^*“[1])] zugeordnet, die aber nicht *euklidischer*, sondern *projektiver Natur* ist; ein fester Punkt, der Berührungspunkt, der lokalen E_4^* ist mit dem zugehörigen Raumzeitpunkt zu identifizieren, und Entsprechendes gilt für eine *infinitesimale* Umgebung dieses Punktes. Während aber in der Riemannschen Geometrie endliche Vektoren als geeignet gemessene Differentiale betrachtet werden können, können hier die in endlicher Entfernung vom Berührungspunkte in der E_4^* liegenden Punkte keineswegs aus der Raumzeitwelt erhalten werden. Man muß es also so auffassen, als ob jeder (kleine) Körper während seines Lebens seinen eigenen vierdimensionalen (ebenen) projektiven Raum mitschleppt, und daß die zu verschiedenen einander nahe liegenden Körpern gehörigen Räume nur für einen kleinen Teil miteinander (und mit der allen gemeinsamen „Welt“) zu identifizieren sind.

In jeder E_4^* sei eine Quadrik von hyperboloidischer Struktur gegeben, auf der der Berührungspunkt *nicht* liegt. Der Kontaktkegel aus dem Berührungspunkt ist der Lichtkegel, die Polare des Berührungspunktes die (lokale) „unendlichferne“ Hyperebene. Unter wesentlicher Verwendung der von D. van Dantzig gegebenen Methode zum Aufbau der projektiven Differentialgeometrie[2]) wird ein projektiver Zusammenhang eingeführt, der in eine Korrespondenz (projektive Transformation der E_4^* in sich) und eine Übertragung (projektive Abbildung benachbarter E_4^* aufeinander) zerfällt; letztere läßt wohl die Quadrik aber *nicht den Berührungspunkt und ebensowenig die unendlichferne Hyperebene* kovariant konstant. Weil diese beiden dem kontra- bzw. kovarianten Nullvektor des affinen Falles entsprechen, ist damit gezeigt, daß die Ersetzung der affinen Auffassung durch die projektive durchaus wesentlich ist. Und zwar wird die Bewegung des Berührungspunktes beherrscht durch den *elektromagnetischen Bivektor*. Nur falls dieser verschwindet, wird die gewöhnliche Relativitätstheorie als Spezialfall zurückgewonnen. Es werden die Bewegungs- und Feldgleichungen aufgestellt. Erstere sind mit einem Erhaltungssatz identisch: der „totale Impulsenergiepunkt“ ist kovariant konstant. Dieser Punkt entspricht der Summe des kinetischen und des potentiellen Impulsenergievektors der gewöhnlichen Relativitätstheorie. *Die elektromagnetischen Potentiale φ_i verschwinden vollständig aus der Theorie; ihre Rolle wird von der unendlichfernen Hyperebene übernommen.*

---

[1]) E_n bzw. E_n^* = n-dimensionale Mannigfaltigkeit mit gewöhnlicher affiner bzw. projektiver Geometrie.

[2]) TPZ; die hier verwendeten Bezeichnungen sind diejenigen des *Nachtrags* zu TPZ, unter Weglassung des dort verwendeten *.

Sodann werden unter wesentlicher Benutzung der von J. A. Schouten für Spinoren definierten Übertragung[1]) die Diracschen Gleichungen in die Theorie eingeordnet. Es zeigt sich dabei u. a., daß die zugehörige Hamiltonsche Funktion die Bewegungsgleichungen in kanonischer Form liefert; weiter tritt der merkwürdige Umstand auf, daß die Diracschen Gleichungen *selbst* in die Form eines Eigenwertproblems gebracht werden können und daß der zugehörige Eigenwert von vornherein bestimmt ist, nämlich (bis auf Dimensionskonstanten) durch die *Masse*, wenn die projektivisierte Riemannsche Übertragung gewählt wird, oder durch eine komplexe Zahl, deren reeller bzw. imaginärer Teil die *Ladung* bzw. die *Masse* ist, wenn die eigentlich projektive Übertragung gewählt wird.

In GF I und in einer demnächst zu veröffentlichenden ausführlicheren Arbeit haben wir die Theorie mehr „axiomatisch" aufgebaut, wobei sich herausgestellt hat, daß der projektive Zusammenhang durch die dort aufgezählten Bedingungen *eindeutig bestimmt* ist. Ebendort haben wir auch die Beziehungen zu den älteren Theorien von Veblen und Hoffmann[2]) und von Einstein und Mayer[3]) (welche sich bei geeigneter Deutung nur durch den Wert gewisser numerischer Koeffizienten von der unserigen unterscheiden) genau untersucht; hier wollen wir nur erwähnen, daß keine dieser beiden Theorien die richtigen Diracschen Gleichungen zu liefern vermag (vgl. dazu auch § 10). Für die gegenseitigen Beziehungen zwischen den älteren fünfdimensional-stationären und den neueren vierdimensional-projektiven Theorien vgl. D. van Dantzig, APD II, S. 542.

---

[1]) DE. Vgl. auch V. Fock, Geometrisierung der Diracschen Theorie des Elektrons; ZS. f. Phys. **57**, 261—277, 1929 und die dort erwähnten älteren Arbeiten von V. Fock u. D. Iwanenko. E. Schrödinger, Diracsches Elektron im Schwerefeld; Berliner Sitzungsber. 1932, S. 106—128. Für die Geometrie der Sedenionen vgl. außer DE: A. S. Eddington, A symmetrical treatment of the wave equation; Proc. Roy. Soc. London (A) **121**, 524—542, 1928. The properties of wave tensors; ebenda **133**, 311—324, 1931. J. A. Schouten, Über die in der Wellengleichung verwendeten hyperkomplexen Zahlen; Proc. Amsterdam **32**, 105—108, 1929. Die Darstellung der Lorentzgruppe in der komplexen E_2, abgeleitet aus den Diracschen Zahlen; ebenda **33**, 189—197, 1930.

[2]) O. Veblen u. B. Hoffmann, Projective relativity; Phys. Rev. **36**, 810—822, 1931. B. Hoffmann, Projective relativity and the quantum field; ebenda **37**, 88—89, 1931.

[3]) A. Einstein u. W. Mayer, Einheitliche Theorie von Gravitation und Elektrizität; Berliner Sitzungsber. 1931, S. 541—557, Nr. 25. Vgl. auch die Projektivisierung dieser Theorie: J. A. Schouten u. D. van Dantzig, Über eine vierdimensionale Deutung der neuesten Feldtheorie; Proc. Amsterdam **34**, 1398—1407, 1931.

Aus der Tatsache, daß die sämtlichen physikalischen Erscheinungen genau imstande sind, einen einzigen projektiven Zusammenhang eindeutig zu bestimmen, sowie aus der recht einfachen Gestalt der Gleichungen dürfte sich vielleicht wohl schließen lassen, daß die Theorie gewissermaßen das letzte darstellt, was sich auf dem Boden einer reinen Feldtheorie ohne Einführung irgendwelcher Ungenauigkeitsrelationen erreichen läßt.

§ 1. Projektive Koordinatensysteme. Wir beschreiben die Raumzeitwelt nicht, wie üblich, durch Systeme von *vier* Koordinaten, sondern durch Systeme von *fünf* „homogenen" Koordinaten x^0, x^1, x^2, x^3, x^4. Eine Reihe von fünf Zahlen $x^0, \ldots, x^4$, die nicht alle verschwinden, nennen wir einen *Punkt*; zwei Punkte x^ν, y^ν[1]) heißen *koinzident*, falls ihre Koordinaten sich nur um einen gemeinsamen Faktor unterscheiden: $y^\nu = \lambda x^\nu$; die Menge aller mit einem Punkte koinzidenter Punkte heißt ein *Ort*. Die „Weltpunkte" oder „Punktereignisse" der Raumzeitwelt entsprechen also nicht unseren Punkten, sondern unseren *Orten*. „Erlaubte" Koordinatentransformationen sind solche, bei denen die neuen Koordinaten $x^{\nu'}$[2]) ($\iota', \ldots, \omega' = 0', 1', \ldots, 4'$) unabhängige *homogene Funktionen ersten Grades*[3]) von den alten sind. Die Gruppe dieser Transformationen sei mit $\mathfrak{H}_5$ bezeichnet. Weil die Verhältnisse der $x^{\nu'}$ *beliebige*[4]) Funktionen von den Verhältnissen

---

[1]) Wir benutzen die folgenden Indexarten:

$\iota, \ldots, \omega = 0, 1, 2, 3, 4$ (homogene Koordinaten in der Raumzeitwelt).

$h, \ldots, m = 1, 2, 3, 4$ (gewöhnliche inhomogene, meistens orthogonale, anholonome Koordinaten in der Raumzeitwelt).

$a, \ldots, g = 0, 1, 2, 3, 4$ (homogene anholonome orthogonale Koordinaten in der Raumzeitwelt).

$A, \ldots, G = 5, 6, 7, 8$ (Cartesische Koordinaten im Spinraum).

$\mathfrak{a}, \ldots, \mathfrak{g} = \mathbf{5}, \mathbf{6}; \mathfrak{A}, \ldots, \mathfrak{G} = \bar{\mathbf{5}}, \bar{\mathbf{6}}$ (Cartesische Koordinaten in den beiden komplexen Spin-E_2).

Die Buchstabenindizes sind als *Variable* zu betrachten, die die (festen) Zahlenindizes durchlaufen (vgl. auch S. 643, Fußnote 2). Über *einmal* oben und *einmal* unten auftretende Buchstabenindizes wird immer summiert, unabhängig von der Indexart.

[2]) Ein und dasselbe geometrische oder physikalische Objekt wird *immer* durch *denselben* Kernbuchstaben bezeichnet. Änderung des Koordinatensystems wird nur durch Änderung der *Indexart*, Anhängen eines Striches *am Index* usw. angegeben. Deswegen müssen verschiedenen Koordinatensystemen verschiedene Arten nicht nur von (variablen) *Buchstaben*indizes, sondern auch von (festen) *Zahlen*indizes zugeordnet werden, um z. B. die nullten Indizes v^0, $v^{0'}$, v^0 usw. ein und desselben Punktes v bzw. der Koordinatensysteme x^ν, $x^{\nu'}$, x^c usw. voneinander unterscheiden zu können.

[3]) Wohl zu unterscheiden von linearen Funktionen!

[4]) Von *allen* vorkommenden Funktionen wird vorausgesetzt, daß sie im zu betrachtenden Gebiet regulär-analytisch (bzw. genügend oft differenzierbar)

der x^ν sein können, ist die Gruppe $\mathfrak{H}_5$ im wesentlichen (d. h. abgesehen von funktionentheoretischen Fragen, Verschwinden von Nennern u. dgl.) mit der aus der gewöhnlichen Relativitätstheorie bekannten Gruppe $\mathfrak{G}_4$ aller Transformationen der vier gewöhnlichen Raumzeitvariablen identisch. Weiter sei $\mathfrak{F}$ die Gruppe aller Punkttransformationen

$$x^\nu \to \bar{x}^\nu = \varrho\, x^\nu \tag{1,1}$$

(ϱ eine beliebige homogene Funktion *nullten* Grades der x^ν). Die Orte („Weltpunkte") sind bei $\mathfrak{F}$ invariant. Wir betrachten ausschließlich Funktionen $f(x^\nu)$, die *homogen* irgendeines Grades $\mathfrak{r}$ sind:

$$f(\varrho\, x^\nu) = \varrho^{\mathfrak{r}} f(x^\nu). \tag{1,2}$$

Äquivalent mit (2) ist die *Eulersche Homogenitätsbedingung*

$$x^u \frac{\partial}{\partial x^u} f = \mathfrak{r} f. \tag{1,3}$$

An Stelle der üblichen lokalen Vektormannigfaltigkeit ordnen wir jedem Weltpunkte eine *vierdimensionale Mannigfaltigkeit mit gewöhnlicher projektiver Geometrie*, die „lokale $E_4^{\bullet}$" zu. An Stelle der üblichen kontra- und kovarianten Vektoren und der daraus durch Produkt- und Summenbildung aufgebauten Affinoren[1]) treten hier kontra- und kovariante *Punkte* und *Projektoren* $\mathfrak{r}$-ten Grades, die sich bei einer Transformation $x^\nu \to x^{\nu'}$ aus $\mathfrak{H}_5$ mittels der Funktionalmatrix $\mathcal{A}_\nu^{\nu'}$ und ihrer Reziproken $\mathcal{A}_{\nu'}^{\nu}$:

$$\left.\begin{aligned} \mathcal{A}_\nu^{\nu'} &= \partial_\nu x^{\nu'}\,^{2}), \quad \partial_\nu \overset{h}{=} \frac{\partial}{\partial x^\nu}\,^{3}), \\ \mathcal{A}_{\nu'}^{\nu} &= \partial_{\nu'} x^\nu, \qquad \partial_{\nu'} \overset{h}{=} \frac{\partial}{\partial x^{\nu'}}, \end{aligned}\right\} \tag{1,4}$$

linear transformieren (vgl. unten) und deren Bestimmungszahlen homogen $\mathfrak{r}$-ten Grades in den x^ν sind.

Die $\mathcal{A}_\nu^{\nu'}$, $\mathcal{A}_{\nu'}^{\nu}$ sind gemischte Bestimmungszahlen des *Einheitsprojektors*, dessen *ungemischte* Bestimmungszahlen $\mathcal{A}_\lambda^\nu$ (bezüglich eines einzigen Koordinatensystems) $= 1$ oder 0 für $\lambda = \nu$ bzw. $\lambda \neq \nu$ sind. Derselbe ordnet jedem Punkte (allgemeiner jedem Projektor) den Punkt selbst (eventuell mit anderen Bestimmungszahlen) zu, d. h. er vermittelt

---

sind. Von allen Transformationen überdies, daß sie ebendort eine eindeutige Umkehrung gestatten.

[1]) Manchmal auch „Tensoren" genannt. Wir verwenden aber das Wort „Tensor" nach F. Jung ausschließlich für in allen Indizes *symmetrische* Affinoren. Vgl. J. A. Schouten, Der Ricci-Kalkül. Berlin, Springer, 1924.

[2]) Die Indizes ν, ν' usw. durchlaufen *unabhängig* voneinander ihre Zahlenreihen $0, \ldots, 4$ bzw. $0', \ldots, 4'$.

[3]) Für die Bedeutung von $\overset{h}{=}$ vgl. Fußnote 3, S. 645.

die identische projektive Transformation $v^\nu \to \mathcal{A}^\nu_\lambda v^\lambda = v^\nu$ oder $v^\nu \to \mathcal{A}^{\nu'}_\lambda v^\lambda = v^{\nu'}$ usw.

Übersicht über die Transformationsweisen.

	$\mathfrak{H}_5$	$\mathfrak{F}$
Skalar $\mathfrak{r}$-ten Grades	$\overset{(\nu')}{p} = \overset{(\nu)}{p}$[1])	$\varrho^{\mathfrak{r}} \overset{(\nu)}{p}$
(Projektive) skalare Dichte $\mathfrak{r}$-ten Grades vom Gewicht $\mathfrak{k}$	$\overset{(\nu')}{\mathfrak{P}} = \Delta^{\mathfrak{k}} \overset{(\nu)}{\mathfrak{P}}$[2])	$\varrho^{\mathfrak{r}} \overset{(\nu)}{\mathfrak{P}}$
Kontravarianter Punkt $\mathfrak{r}$-ten Grades . .	$v^{\nu'} = \mathcal{A}^{\nu'}_\nu v^\nu$	$\varrho^{\mathfrak{r}} v^\nu$
Kovarianter Punkt $\mathfrak{r}$-ten Grades	$w_{\lambda'} = \mathcal{A}^\lambda_{\lambda'} w_\lambda$	$\varrho^{\mathfrak{r}} w_\lambda$
Projektor $\mathfrak{r}$-ten Grades, z. B.:	$X_{\lambda'\ldots}^{\ldots\nu'} = \mathcal{A}^{\lambda\ldots}_{\lambda'\ldots} \mathcal{A}^{\ldots\nu'}_{\ldots\nu} X_{\lambda\ldots}^{\ldots\nu}$[3])	$\varrho^{\mathfrak{r}} X_{\lambda\ldots}^{\ldots\nu}$
(Projektives) geometrisches Objekt . . .	irgendwie (in sich)	irgendwie (in sich)

Infolge der Eulerschen Homogenitätsbedingung

$$x^\mu \partial_\mu x^{\nu'} \overset{h}{=} x^\mu \mathcal{A}^{\nu'}_\mu = x^{\nu'} \tag{1,5}$$

sind die x^ν selbst Bestimmungszahlen eines Punktes, des *Berührungspunktes* der E^*_4, den wir deswegen mit dem zugehörigen Weltpunkte identifizieren wollen. Er entspricht dem Nullvektor der Affingeometrie. Dagegen sind die dx^ν *nicht* Bestimmungszahlen eines kontravarianten Punktes, da sie sich zwar bei $\mathfrak{H}_5$ richtig, aber bei $\mathfrak{F}$ falsch transformieren:

$$\overline{dx^\nu} = \varrho (dx^\nu + x^\nu d \log \varrho). \tag{1,6}$$

Es gibt also im allgemeinen *keine Differentiale* (ebensowenig wie Punktdifferenzen in der gewöhnlichen projektiven Geometrie).

Ist $X^{\bullet\ldots\bullet\,\nu_1\ldots\nu_t}_{\lambda_1\ldots\lambda_s}$ ein Projektor $\mathfrak{r}$-ten Grades, so heißt $s+t$ die *Valenz*[4]), s bzw. t die *kovariante* bzw. *kontravariante Valenz*, $\varepsilon = \mathfrak{r} + s - t$ der *Exzeß*[5]) des Projektors. Der Exzeß ist invariant bei partieller und kovarianter Ableitung, Verjüngung und Überschiebung mit x^ν. Der Exzeß

---

[1]) Bei Größen ohne Indizes wie Skalare und skalare Dichten bezeichnet ein *eingeklammerter* Index *oberhalb* des Kernbuchstabens das Koordinatensystem, auf welches die Größe bezogen ist.

[2]) $\Delta = \mathrm{Det.}\,(\mathcal{A}^{\nu'}_\nu)$.

[3]) Die Kernbuchstaben A und $\mathcal{A}$ und die Differentiationssymbole ∂ und ∇ werden nicht wiederholt:

$$\mathcal{A}^{\nu\tau}_{\lambda\varrho} = \mathcal{A}^\nu_\lambda \mathcal{A}^\tau_\varrho, \quad \partial_{\mu\lambda} = \partial_\mu \partial_\lambda, \quad \nabla_{\mu\lambda} = \nabla_\mu \nabla_\lambda.$$

[4]) Manchmal auch Grad, Stufe oder Dimension genannt.

[5]) Bei Veblen weight oder index genannt. Für eine allgemeinere Definition vgl. APD I.

einer Summe von gleichartigen Projektoren ist dem Exzeß jedes einzelnen Summanden, der Exzeß eines Produktes der Summe der Exzesse der Faktoren gleich. *Wo nicht ausdrücklich das Gegenteil gefordert wird, haben alle betrachteten Projektoren den Exzeß Null.*

Zwei Projektoren heißen *koinzident*, wenn sie sich nur um einen skalaren Faktor unterscheiden. Eine Menge koinzidenter kontravarianter Punkte heißt ein *Ort*, bzw. kovarianter Punkte eine *Hyperebene*, bzw. symmetrischer Projektoren von der Valenz zwei eine *Quadrik* usw. Wir verwenden also (abgesehen von Punkt und Ort) die elementargeometrischen Namen der algebraischen Gebilde für die bis auf einen *völlig beliebigen* skalaren Faktor[1]) gegebenen Projektoren.

Neben den homogenen Koordinaten benutzen wir manchmal anholonome [insbesondere orthogonale[2])] Koordinatensysteme (ν'), gegeben durch $(n+1)^2$ *beliebige* homogene Funktionen $\mathcal{A}^{\nu'}_{\nu}$ von irgendeinem Grade $\mathfrak{q}$ mit Det. $(\mathcal{A}^{\nu'}_{\nu}) \neq 0$. Ist $\mathcal{A}^{\nu}_{\nu'}$ das reziproke System, so bleiben die Transformationsformeln genau dieselben wie oben. Das System (ν') ist dann und nur dann holonom [d. h. es existieren Funktionen $x^{\nu'}$ die (1, 4) genügen], wenn

$$\left.\begin{aligned} \Omega^{\nu'}_{\lambda'\mu'} = \mathcal{A}^{\mu\,\lambda}_{\mu'\,\lambda'}\,\partial_{[\mu}\mathcal{A}^{\nu'}_{\lambda]} \overset{\hbar}{=} 0^{3}), \\ \mathfrak{q} \overset{\hbar}{=} 0 \end{aligned}\right\} \qquad (1,7)$$

---

[1]) Den wir aber ohne Beschränkung als vom Grad = Exzeß Null annehmen können.

[2]) Bekanntlich sind orthogonale Koordinaten auch in der Riemannschen Geometrie im allgemeinen nicht holonom. Die von Einstein benutzten „n-Bein-Koordinaten" sind solche anholonome orthogonale Koordinaten.

[3]) Wir benutzen die folgenden Gleichheitszeichen: $=$ für Gleichungen, die bei Transformation auf *beliebige* holonome oder anholonome Koordinaten (bei Größen, d. h. bei geometrischen Objekten mit *linearer* Transformation der Bestimmungszahlen, z. B. Affinoren, Projektoren, Spinoren, Dichten usw. sogar für jeden Index einzeln) und bei *beliebiger* Faktoränderung (1, 1) invariant sind. $\overset{\hbar}{=}$ für Gleichungen, die bei beliebigen *holonomen* Transformationen (also bei der Gruppe $\mathfrak{H}_5$) invariant sind. $\overset{*}{=}$ für Gleichungen, die in bezug auf die in der Gleichung selbst vorkommenden Koordinatensysteme gelten, ohne daß eine Aussage darüber gemacht wird, ob sie irgendwelche Transformationen ertragen oder nicht. Mit der Benutzung dieser Zeichen soll stets nur eine *Minimalaussage* gemeint sein; sie bedeuten niemals, daß die Gleichungen nicht auch noch andere Transformationen als die bezeichneten ertragen. Die Benutzung von *nur* mit $\overset{\hbar}{=}$ gültigen Gleichungen geschieht ausschließlich der Kürze halber; durch Hinzufügen von einigen leicht zu berechnenden Termen lassen sie sich stets leicht allgemein invariant schreiben. In der ersten Gleichung (1, 7) sind die beiden ersten Glieder also bezüglich *beliebiger* Koordinaten gleich (und zwar definitionsgemäß), aber nur bezüglich *holonomer* Koordinaten gleich Null.

ist. Das anholonome System kann auch gegeben werden durch seine fünf *Maßpunkte* (Ecken des zugehörigen Maßpolytops) $e^{\nu}_{0'}, \ldots, e^{\nu}_{4'}$:

$$e^{\nu}_{\lambda'} \overset{*}{=} \mathcal{A}^{\nu}_{\lambda'}. \tag{1,8}$$

§ 2. Der allgemeine projektive Zusammenhang. Ähnlich wie in der gewöhnlichen Differentialgeometrie hat die partielle Ableitung eines Projektors im allgemeinen keine invariante Bedeutung. Sie wird erweitert zu einer *kovarianten* Ableitung

$$\left.\begin{aligned} \nabla_{\mu} v^{\nu} &= \partial_{\mu} v^{\nu} + \Pi^{\nu}_{\lambda\mu} v^{\lambda}\,^{1}), \\ \nabla_{\mu} w_{\lambda} &= \partial_{\mu} w_{\lambda} - \Pi^{\nu}_{\lambda\mu} w_{\nu}, \end{aligned}\right\} \tag{2,1}$$

(gültig für jeden beliebigen Exzeß) mittels eines Systems von 125 Funktionen $\Pi^{\nu}_{\lambda\mu}$, die homogen vom Grade -1 sind und sich wie üblich transformieren:

$$\Pi^{\nu'}_{\lambda'\mu'} = \mathcal{A}^{\lambda\mu\nu'}_{\lambda'\mu'\nu} \Pi^{\nu}_{\lambda\mu} + \mathcal{A}^{\nu'}_{\varrho}\, \partial_{\mu'} \mathcal{A}^{\varrho}_{\lambda'}. \tag{2,2}$$

Neben dem Asymmetrieprojektor

$$S^{\cdot\cdot\nu}_{\lambda\mu} = \Pi^{\nu}_{[\lambda\mu]} + \Omega^{\nu}_{\lambda\mu} \overset{h}{=} \Pi^{\nu}_{[\lambda\mu]} \tag{2,3}$$

existieren zwei Projektoren, die kein Analogon in der Riemannschen Geometrie haben[2]):

$$\left.\begin{aligned} P^{\nu}_{\cdot\lambda} &\overset{h}{=} \Pi^{\nu}_{\lambda\mu} x^{\mu} + \mathcal{A}^{\nu}_{\lambda}, \\ Q^{\nu}_{\cdot\mu} = \nabla_{\mu} x^{\nu} &\overset{h}{=} \Pi^{\nu}_{\lambda\mu} x^{\lambda} + \mathcal{A}^{\nu}_{\mu}. \end{aligned}\right\} \tag{2,4}$$

Es gelten die oft zu benutzenden Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} x^{\mu} \nabla_{\mu} v^{\nu} &= P^{\nu}_{\cdot\mu} v^{\mu}, \\ x^{\mu} \nabla_{\mu} w_{\lambda} &= -w_{\nu} P^{\nu}_{\cdot\lambda}, \end{aligned}\right\} \tag{2,5}$$

wo v^{ν} bzw. w_{λ} ein beliebiger kontra- bzw. kovarianter Punkt vom Exzeß Null ist[3]).

Der Operator $x^{\mu} \nabla_{\mu}$ definiert also eine projektive Verwandtschaft (die auch entarten oder verschwinden kann) für die Punkte v^{ν} vom Exzeß 0. Wegen $x^{\mu} \nabla_{\mu} \lambda = 0$ (λ homogen nullten Grades) ist $x^{\mu} \nabla_{\mu} \lambda v^{\nu} = \lambda x^{\mu} \nabla_{\mu} v^{\nu}$, so daß die Verwandtschaft nur von den *Orten* der lokalen E^{*}_{4} abhängt. Wir nennen die durch $P^{\nu}_{\cdot\lambda}$ vermittelte Verwandtschaft die *Korrespondenz*. Für allgemeine Projektoren ist die Korrespondenz *nicht* mit dem Operator $x^{\mu} \nabla_{\mu}$ gleichwertig. Weil $dx^{\mu} \nabla_{\mu} v^{\nu}$ wegen der Nichtinvarianz bei $\mathfrak{F}$ von dx^{ν} im allgemeinen keine invariante Bedeutung hat, existiert im allgemeinen

[1]) TPZ, S. 417ff. Das dort verwendete Q_{μ} wird hier $= 0$ gesetzt, wodurch die Parameter der kovarianten Differentiation unabhängig vom Exzeß werden.

[2]) TPZ, S. 418.

[3]) Für Exzeß ungleich Null vgl. TPZ, S. 422, 452.

kein kovariantes Differential und *keine* Übertragung (Abbildung benachbarter E_4^* aufeinander)[1]).

§ 3. Fundamentalquadrik. In jeder lokalen E_4^* sei eine dreidimensionale quadratische Hyperfläche Q (die *Fundamentalquadrik*) gegeben, die den Berührungspunkt x^ν *nicht* enthält. Eine solche Hyperfläche bestimmt bis auf einen beliebigen Faktor einen symmetrischen Projektor $G_{\lambda\mu}$; ein Punkt v^ν der E_4^* liegt dann und nur dann auf der Quadrik, wenn

$$G_{\lambda\mu} v^\lambda v^\mu = 0 \tag{3, 1}$$

ist. Der Trägheitsindex von $G_{\lambda\mu}$ sei 3[2]). Nach Voraussetzung ist $G_{\lambda\mu} x^\lambda x^\mu \neq 0$; wir bestimmen den Faktor durch die Festsetzung

$$G_{\lambda\mu} x^\lambda x^\mu = -\omega^2, \tag{3, 2}$$

wo ω eine ein für allemal gegebene positive *Konstante* von der Dimension einer Länge ist[3]). Wir benutzen dieses normierte $G_{\lambda\mu}$ und den zugehörigen kontravarianten Projektor $G^{\mu\nu}$, definiert durch

$$G_{\lambda\mu} G^{\mu\nu} = \mathcal{A}_\lambda^\nu, \tag{3, 3}$$

zum Herauf- und Herunterziehen von Indizes.

$$x_\lambda = G_{\lambda\mu} x^\mu \tag{3, 4}$$

bestimmt die Polarhyperebene des Berührungspunktes bezüglich der Quadrik. Ist v^ν ein Punkt der E_4^*, so sei sein *Betrag* definiert durch

$$\|v\| = |\sqrt{v^\mu v_\mu}|. \tag{3, 5}$$

Dieser ist dann und nur dann Null, falls v^ν auf Q liegt. Wegen (3, 2) ist $\|x\| = \omega$. An Stelle von x^ν benutzen wir zwecks Vermeidung von unnötigen Faktoren ω den mit x^ν koinzidenten Punkt

$$q^\nu = \omega^{-1} x^\nu. \tag{3, 6}$$

Dagegen sei das *Gewicht* v bzw. w eines kontra- bzw. kovarianten Punktes v^ν bzw. w_λ definiert durch

$$v = -v^\nu q_\nu = -\omega^{-1} v^\nu x_\nu, \quad w = -w_\lambda q^\lambda = -\omega^{-1} w_\lambda x^\lambda. \tag{3, 7}$$

Ist $v = 0$ bzw. $w = 0$, so liegt v^ν in x_λ bzw. geht die Hyperebene w_λ durch x^ν.

Wir führen in die E_4^* die euklidische Metrik ein, bei der Q eine „Kugel" mit x^ν als Mittelpunkt, also x_λ „unendlichferne" Hyperebene ist.

---

[1]) Näheres hierüber in TPZ, § 7.

[2]) Vgl. den Schluß von § 3.

[3]) Man könnte z. B. $\omega = \frac{\varkappa h}{c}$ setzen ($\varkappa$ = Gravitationskonstante = 1,87 . 10^{-27} cm/g; $2\pi h$ = Planckesche Konstante, c = Lichtgeschwindigkeit). Aus dimensionellen Gründen ist es wünschenswert, ω nicht = 1 zu setzen.

Neben den homogenen Koordinaten x^ν können wir überdies (gewöhnliche) inhomogene Koordinaten ξ^k einführen als vier beliebige unabhängige homogene Funktionen *nullten* Grades der x^ν:

$$q^\nu A^k_\nu = 0, \quad A^k_\nu = \partial_\nu \xi^k. \tag{3,8}$$

Irgend vier andere solche Funktionen $\xi^{k'}$ können als Funktionen der ξ^k betrachtet werden, d. h. die ξ^k unterliegen der Gruppe $\mathfrak{G}_4$ aller Koordinatentransformationen. Ist A^k_i der Einheits*affinor*, so können wir bezüglich $\mathfrak{G}_4$ wie üblich ko- und kontravariante Vektoren, Affinoren usw. einführen, z. B.

$$K^{i'j'\ldots k'}_{l'm'\ldots} = A^{ij\ldots k}_{l'm'\ldots} K^{i'j'\ldots k'}_{ij\ldots}. \tag{3,9}$$

Wenn nun wie oben eine „unendlichferne" Hyperebene q_λ gegeben ist, so kann man die kontravarianten Vektoren v^k mit denjenigen kontravarianten Punkten v^ν, die in q_λ liegen, und die kovarianten Vektoren w_i mit den kovarianten Punkten w_λ, die durch q^ν gehen, identifizieren (was wir durch Verwendung *desselben Kernbuchstabens* zum Ausdruck bringen):

$$\left.\begin{aligned} v^k &= A^k_\nu v^\nu \text{ für } v^\nu q_\nu = 0, \quad v^\nu = A^\nu_k v^k, \\ w_i &= A^\lambda_i w_\lambda \text{ für } w_\lambda q^\lambda = 0, \quad w_\lambda = A^i_\lambda w_i, \end{aligned}\right\} \tag{3,10}$$

wo A^ν_k durch

$$A^k_\varrho A^\varrho_i = A^k_i, \quad q_\nu A^\nu_k = 0 \tag{3,11}$$

definiert ist. Allgemein werden Affinoren mit denjenigen Projektoren identifiziert, die über *jeden* Index Überschiebung mit

$$A^\nu_\lambda = \mathscr{A}^\nu_\lambda + q_\lambda q^\nu = \mathscr{A}^\nu_\lambda + \omega^{-2} x_\lambda x^\nu \tag{3,12}$$

vertragen. Damit ist die Wahl des Kernbuchstaben A in (3, 8), (3, 11), (3, 12) gerechtfertigt. Geometrisch bedeutet die Transformation $v^\nu \to A^\nu_\lambda v^\lambda$ die Projektion aus q^ν ins Unendliche.

Den Tensor

$$g_{\lambda\mu} = A^{\varrho\sigma}_{\lambda\mu} G_{\varrho\sigma} = G_{\lambda\mu} + q_\lambda q_\mu, \tag{3,13}$$

der geometrisch den Berührungskegel aus q^ν an Q (den Nullkegel der oben erwähnten euklidischen Metrik) sowie den Durchschnitt von Q mit q_λ bestimmt, wollen wir mit dem Riemannschen Fundamentaltensor identifizieren[1]). Jeder Punkt läßt sich schreiben als Summe eines Vektors und eines Vielfachen von q^ν:

$$v^\nu = v'^\nu + v q^\nu, \quad v'^\nu = A^\nu_\lambda v^\lambda, \quad v = -v^\nu q_\nu. \tag{3,14}$$

Entsprechend läßt sich jeder Projektor zerlegen in eine Summe von Produkten von Affinoren und Faktoren q^ν, q_λ usw. Den Affinorteil eines Pro-

[1]) Es ist $g^{\lambda\mu} = G^{\lambda\varrho} G^{\mu\sigma} g_{\varrho\sigma} = G^{\lambda\mu} + q^\lambda q^\mu$ und $g_{\lambda\mu} g^{\mu\nu} = A^\nu_\lambda$.

jektors bezeichnen wir im allgemeinen durch Anhängen eines Striches an den Kernbuchstaben. Weil q_λ durch die Quadrik bestimmt ist, ist dies auch mit dem alternierenden Projektor

$$q_{\lambda\mu} = \partial_{[\lambda} q_{\mu]} + \Omega^{\nu}_{\lambda\mu} q_\nu \overset{h}{=} \partial_{[\lambda} q_{\mu]} \tag{3, 15}$$

der Fall. Wegen

$$q^\lambda q_{\lambda\mu} \overset{h}{=} {}^1/_2 (q^\lambda \partial_\lambda q_\mu - \partial_\mu (q_\lambda q^\lambda) + q_\lambda \partial_\mu q^\lambda) \overset{h}{=} 0 \tag{3, 16}$$

ist $q^\lambda q_{\lambda\mu} = 0$, d. h. $q_{\lambda\mu}$ ist ein Affinor, also ein Bivektor, weswegen wir ihn später (bis auf einen konstanten Faktor) mit dem elektromagnetischen Bivektor identifizieren werden. Geometrisch bedeutet $q_{\lambda\mu}$ ein Nullsystem in der unendlichfernen Hyperebene.

Wir verwenden manchmal anholonome Systeme (c), $(a, \ldots, g = \mathbf{0}, \mathbf{1}, \ldots, \mathbf{4})$, in bezug auf ein nichthomogenes holonomes System ξ^k gegeben durch

$$\mathcal{A}^k_\nu \overset{*}{=} A^k_\nu \overset{h}{=} \partial_\nu \xi^k, \quad \mathcal{A}^{\mathbf{0}}_\nu \overset{*}{=} - q_\nu. \tag{3, 17}$$

Es ist dann

$$\mathcal{A}^\nu_k \overset{*}{=} A^\nu_k, \quad \mathcal{A}^\nu_{\mathbf{0}} \overset{*}{=} + q^\nu, \quad \mathfrak{q} \overset{*}{=} - 1, \quad \Omega^c_{ab} \overset{*}{=} q_{ab} q^c. \tag{3, 18}$$

Ersetzen wir nun die ξ^k durch ein gleichfalls anholonomes, und zwar ein orthogonales Koordinatensystem (k'), so gehen (3, 17), (3, 18) über in

$$\left.\begin{gathered} \mathcal{A}^{k'}_\nu \overset{*}{=} A^{k'}_\nu \overset{*}{=} A^{k'}_k \partial_\nu \xi^k, \quad \mathcal{A}^{\mathbf{0}'}_\nu \overset{*}{=} - q_\nu, \\ \mathcal{A}^\nu_{k'} \overset{*}{=} A^\nu_{k'}, \quad \mathcal{A}^\nu_{\mathbf{0}'} \overset{*}{=} + q^\nu, \ \mathfrak{q}' \overset{*}{=} - 1, \ \Omega^{c'}_{a'b'} \overset{*}{=} q_{a'b'} q^{c'} + A^{i'j'c'}_{a'b'k'} \Omega'^{k'}_{i'j'}, \end{gathered}\right\} \tag{3, 19}$$

wo $\Omega'^{k'}_{i'j'}$ die Anholonomität des Systems (k') angibt. In bezug auf das System (k') lautet die Gleichung der Quadrik, wenn $(\xi, \eta, \zeta, c\,\tau, 1)$ die lokalen (c')-Koordinaten eines Punktes sind:

$$- \omega^2 + \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 - c^2 \tau^2 \overset{*}{=} 0. \tag{3, 20}$$

Die Wahl der Vorzeichen der $G_{a'b'}$ wird dadurch bestimmt, daß sich *nur* für $- + + + -$ die sämtlichen in den Diracschen Gleichungen auftretenden Sedenionen reell darstellen lassen, wie sich unmittelbar aus einem Satze von Eddington ergibt[1]). Die Schrödingergleichung, die im feldfreien Falle bekanntlich

$$\left(- m^2 c^2 + \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) \psi \overset{*}{=} 0 \tag{3, 21}$$

lautet, würde noch die Wahl zwischen $- + + + -$ und $+ - - - +$ offen lassen. Bei *jeder* anderen Wahl der Vorzeichen (insbesondere also bei dem in der Literatur manchmal vorkommenden Fall $+ + + + -$ $(\omega^2 < 0)$

[1]) A. S. Eddington, On sets of anticommutating matrices. Proc. London Math. Soc. **7**, 58—68, 1931.

ergeben sich „falsche" Faktoren i, d. h. man muß zwischen explizit und implizit auftretenden Faktoren i unterscheiden, welche letztere beim Übergang zum „Konjugierten" ihr Vorzeichen *nicht* zu ändern haben.

§ 4. Projektiver Zusammenhang und Riemannsche Übertragung. Es sei nun in jeder lokalen E_4^* eine Quadrik $G_{\lambda\mu}$ und demzufolge die Hyperebene q_λ, der Tensor $g_{\lambda\mu}$ und der Bivektor $q_{\lambda\mu}$ gegeben. Andererseits sind *physikalisch* der Gravitationstensor $g_{\lambda\mu}$ und der elektromagnetische Bivektor $F_{\lambda\mu}$ gegeben (welche wir schon gleich auf projektive Koordinaten bezogen haben) und natürlich der Berührungspunkt q^ν und die unendlichferne Hyperebene q_λ. Weil (im materiefreien Raume) physikalisch keine anderen Größen gegeben sind als diese und die daraus abgeleiteten, wollen wir zuerst $q_{\lambda\mu}$ bis auf einen konstanten Dimensionsfaktor $k/2c$ (k hat die Dimension $L^{1/2}M^{-1/2}$) mit $F_{\lambda\mu}$ identifizieren, und weiter annehmen, daß die Projektoren $P^\nu_{.\lambda}, Q^\nu_{.\mu}$ aus $q^\nu, q_\lambda, g_{\lambda\mu}$ und

$$q_{\lambda\mu} = \frac{1}{2}\frac{k}{c}F_{\lambda\mu}, \quad k = \sqrt{\frac{\varkappa}{2}} \tag{4,1}$$

aufgebaut sind. Und zwar setzen wir

$$P^\nu_{.\lambda} = 4\omega q_\lambda^{\cdot\nu}, \quad Q^\nu_{.\mu} = 2\omega q_\mu^{\cdot\nu}\,^{1}). \tag{4,2}$$

Wir betrachten jetzt einen projektiven Zusammenhang, der den Fundamentalprojektor kovariant konstant läßt:

$$\nabla_\mu G_{\lambda\nu} = 0. \tag{4,3}$$

Weil wir *keine* Symmetrie voraussetzen wollen, ist der Zusammenhang durch (4, 3) *nicht* völlig bestimmt.

Nimmt man von der kovarianten Ableitung eines beliebigen *Affinors* den Affinorteil, so wird dadurch eine *affine* Übertragung bestimmt, von der wir annehmen wollen, daß sie mit der aus der gewöhnlichen Relativitätstheorie bekannten Riemannschen Übertragung identisch ist. Ihr Differentiationssymbol sei $\overset{R}{\nabla}$:

$$\left.\begin{aligned} \overset{R}{\nabla}_j v^k &= \partial_j v^k + \Gamma^k_{ij} v^i, \quad \overset{R}{\nabla}_\mu v^\nu = A^{\varrho\nu}_{\mu\sigma}\nabla_\varrho v^\sigma, \\ \overset{R}{\nabla}_j w_i &= \partial_j w_i - \Gamma^k_{ij} w_k, \quad \overset{R}{\nabla}_\mu w_\lambda = A^{\varrho\pi}_{\mu\lambda}\nabla_\varrho w_\pi, \end{aligned}\right\} \tag{4,4}$$

für $v^\nu q_\nu = 0$ bzw. $w_\lambda q^\lambda = 0$. Dieser affine Zusammenhang kann auch auf projektive Koordinaten bezogen und zu einem projektiven Zusammenhang erweitert werden durch die Zusatzbedingungen

$$\overset{R}{\nabla}_\mu q^\nu = 0, \quad \overset{R}{\nabla}_\mu q_\lambda = 0, \quad \overset{R}{P}{}^\nu_{.\lambda} = 0. \tag{4,5}$$

---

[1]) Daß dieser Ansatz der *einzige* ist, der alle erwünschten physikalischen Erscheinungen zu deuten vermag, wurde in GF I bewiesen (vgl. auch § 10).

Sind $\overset{R}{\Pi}{}^{\nu}_{\lambda\mu}$ die Parameter dieser projektiv-Riemannschen Übertragung, so ist für holonome ξ^k

$$\overset{R}{\Pi}{}^{\nu}_{\lambda\mu} \overset{h}{=} A^{ij\nu}_{\lambda\mu k} \left\{ \begin{matrix} k \\ ij \end{matrix} \right\} + A^{\nu}_{k}\, \partial_\mu A^{k}_{\lambda} - q^{\nu}\, \partial_\mu q_\lambda . \tag{4,6}$$

Also ist die *projektiv*-Riemannsche Übertragung nicht symmetrisch:

$$\overset{R}{S}{}^{\cdot\cdot\nu}_{\lambda\mu} = q_{\lambda\mu}\, q^{\nu}. \tag{4,7}$$

In bezug auf das System (*c*) mit holonomen ξ^k ergibt Ausschreiben von (4, 6):

$$\overset{R}{\Pi}{}^{k}_{ij} \overset{\bullet}{=} \left\{ \begin{matrix} k \\ ij \end{matrix} \right\}, \quad \overset{R}{\Pi}{}^{c}_{0b} \overset{\bullet}{=} \overset{R}{\Pi}{}^{c}_{a0} \overset{\bullet}{=} \overset{R}{\Pi}{}^{0}_{ab} \overset{\bullet}{=} 0, \tag{4,8}$$

insbesondere also $\overset{R}{\Pi}{}^{c}_{[a\,b]} \overset{\bullet}{=} 0$.

Durch (4, 2), (4, 3) und (4, 4) ist aber der projektive Zusammenhang vollständig bestimmt. Aus einer allgemeinen Formel[1]) folgt mittels (4, 3):

$$X^{\cdot\cdot\nu}_{\lambda\mu} = \Pi^{\nu}_{\lambda\mu} - \overset{R}{\Pi}{}^{\nu}_{\lambda\mu} = -2\, q_{\lambda\mu}\, q^{\nu} - 2\, q_\lambda\, q^{\cdot\nu}_{\mu} - 4\, q^{\cdot\nu}_{\lambda}\, q_\mu . \tag{4,9}$$

Also ist wegen (4, 6) in bezug auf das System (*c*), wenn die ξ^k holonom sind:

$$\left.\begin{aligned} &\Pi^{k}_{ij} \overset{\bullet}{=} \left\{ \begin{matrix} k \\ ij \end{matrix} \right\}, \\ &\Pi^{k}_{i0} \overset{\bullet}{=} \omega^{-1} P^{k}_{\cdot i} = 4\, q^{\cdot k}_{i}, \\ &\Pi^{k}_{0j} \overset{\bullet}{=} \omega^{-1} Q^{k}_{\cdot j} = 2\, q^{\cdot k}_{\cdot j}, \\ &\Pi^{0}_{ij} \overset{\bullet}{=} \omega^{-1} Q_{ij} = -2\, q_{ij}, \\ &\Pi^{k}_{00} \overset{\bullet}{=} \Pi^{0}_{0j} \overset{\bullet}{=} \Pi^{0}_{i0} \overset{\bullet}{=} \Pi^{0}_{00} \overset{\bullet}{=} 0. \end{aligned}\right\} \tag{4,10}$$

Insbesondere ist

$$S^{\cdot\cdot\nu}_{\lambda\mu} = X^{\cdot\cdot\nu}_{[\lambda\mu]} + \overset{R}{S}{}^{\cdot\cdot\nu}_{\lambda\mu} = -q_{\lambda\mu}\, q^{\nu} + 2\, q_{[\lambda}\, q^{\cdot\nu}_{\mu]}. \tag{4,11}$$

$S^{\cdot\cdot\nu}_{\lambda\mu}$ hat also keinen Affinorteil:

$$S'^{\cdot\cdot\nu}_{\lambda\mu} = A^{\varrho\sigma\nu}_{\lambda\mu\tau} S^{\cdot\cdot\tau}_{\varrho\sigma} = 0. \tag{4,12}$$

§ 5. Bewegungsgleichungen. Die Gleichung einer geodätischen Linie[2]) erhält man, wenn man einen Punkt v^ν fortgesetzt geodätisch in die Richtung seiner Verbindungsgeraden mit x^ν verschiebt. Ist $v'^{\nu} = A^{\nu}_{\mu}\, v^{\mu}$ der dem Punkte gemäß (3, 14) zugeordnete Vektor, und ist v^ν *normiert* (was man ohne Einschränkung voraussetzen kann):

$$v^{\nu} = v'^{\nu} + q^{\nu}, \quad v^{\nu} q_\nu = -1, \tag{5,1}$$

[1]) APD I, Formel (24).

[2]) In APD I, wo die wichtigsten Arten von geodätischen Linien aufgezählt sind, sind die hier benutzten als „halbaffingeodätisch" klassifiziert. Die in TPZ als „geodätisch" bezeichneten Linien existieren in unserem Falle nicht.

so wird sie gegeben durch

$$v'^{\mu} \nabla_{\mu} v^{\nu} = 0. \tag{5,2}$$

Wegen (4, 9) ist (5, 2) gleichwertig mit

$$v'^{\mu} \overset{R}{\nabla}_{\mu} v'^{\nu} = -\omega^{-1} v'^{\mu} Q^{\nu}_{.\mu}. \tag{5,3}$$

Ist $i\,l$ die Länge des zeitartigen Vektors v'^{ν}, so ist l längs der Linie konstant. Setzt man

$$i^{\nu} = \frac{c}{l} v'^{\nu} = \frac{d' x^{\nu}}{d\tau}\ ^{1}), \quad d\tau^2 = -\frac{1}{c^2} ds^2, \tag{5,4}$$

$$\frac{\delta}{d\tau} = i^{\mu} \nabla_{\mu}, \quad \overset{R}{\frac{\delta}{d\tau}} = i^{\mu} \overset{R}{\nabla}_{\mu}, \tag{5,5}$$

so ist

$$i^{\mu} i_{\mu} = \frac{ds^2}{d\tau^2} = -c^2, \tag{5,6}$$

und (5, 3) geht unter Berücksichtigung von (4, 1), (4, 2) über in

$$\frac{l}{c} \overset{R}{\frac{\delta}{d\tau}} i^{\nu} = -\frac{k}{c} i^{\mu} F_{\mu}^{\ \nu}. \tag{5,7}$$

Die geodätische Linie hängt also nicht nur von der Wahl der *Anfangsrichtung*, sondern auch von der Wahl der Anfangs*entfernung* l von v^{ν} und q^{ν} ab (was daher rührt, daß q^{ν} nicht kovariant konstant ist). Ist insbesondere v^{ν} ein Vektor, so ist $l = \infty$, und die geodätische Linie geht in eine gewöhnliche Riemannsche geodätische Linie, d. h. in die Bahnkurve eines ungeladenen Punktes über. Setzen wir dementsprechend

$$l = kc \frac{m}{e}, \tag{5,8}$$

so geht (5, 7) in die bekannte Gleichung der Bahnkurve einer geladenen Masse

$$\overset{R}{\frac{\delta}{d\tau}} m i^{\nu} = \frac{e}{c} F^{\nu}_{.\mu} i^{\mu} \tag{5,9}$$

über, so daß diese Bahnkurven mit den geodätischen Linien des projektiven Zusammenhangs identisch sind.

Wegen (5, 1), (5, 5) kann die Bewegungsgleichung einfach

$$\frac{\delta}{d\tau} p^{\nu} = 0 \tag{5,10}$$

---

[1]) $d' x^{\nu}$ ist der Vektorteil von dx^{ν}, also

$$d' x^{\nu} = A^{\nu}_{\mu}\, dx^{\mu} = dx^{\nu} + q^{\nu} q_{\varrho}\, dx^{\varrho} = A^{\nu}_{k}\, d\xi^{k}.$$

geschrieben werden, wo

$$p^\nu = m i^\nu + \frac{e}{k} q^\nu \tag{5,11}$$

ist. Der erste Term rechts ist der kinetische Impulsenergievektor; was bedeutet nun aber der zweite?

§ 6. Impulsenergiepunktsatz. Der elektromagnetische Bivektor ist bekanntlich gegeben durch

$$F_{ij} = 2 \overset{R}{\nabla}_{[i} \varphi_{j]} \overset{h}{=} 2 \partial_{[i} \varphi_{j]}, \tag{6,1}$$

wo in bezug auf orthogonale Koordinaten $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ den magnetischen Potentialvektor und $-\varphi_4$ das elektrische Potential bezeichnen. Auf projektive holonome Koordinaten bezogen lautet (6, 1):

$$F_{\lambda\mu} \overset{h}{=} 2 \partial_{[\lambda} \varphi_{\mu]}. \tag{6,2}$$

Andererseits ist wegen (4, 1)

$$F_{\lambda\mu} \overset{h}{=} \frac{2c}{k} \partial_{[\lambda} q_{\mu]}. \tag{6,3}$$

Also ist die Differenz von φ_μ und $\frac{c}{k} q_\mu$ ein (projektiver) Gradient, für den wir $\frac{\omega c}{k} \partial_\mu \log \chi$ schreiben:

$$\frac{c}{k} q_\mu = \varphi_\mu - \frac{c\omega}{k} \partial_\mu \log \chi. \tag{6,4}$$

Überschiebung mit q^μ zeigt, weil φ_μ ein *Vektor*, d. h. $q^\mu \varphi_\mu = 0$ ist:

$$x^\mu \partial_\mu \chi = \chi, \tag{6,5}$$

d. h. χ ist *homogen ersten Grades*. Ersetzt man χ durch irgendeine andere homogene Funktion ersten Grades, so vermehrt sich der zweite Term rechts in (6, 4) also auch φ_μ um den Gradient eines Skalars *nullten* Grades, d. h. um einen gewöhnlichen Gradient*vektor*. Weil sich nun wegen (6, 3) der *unbestimmte* Vektor φ_μ gänzlich aus der Theorie entfernen und durch den *bestimmten* kovarianten Punkt $\frac{c}{k} q_\mu$ ersetzen läßt, wird es nahegelegt, die Bestimmungszahlen dieses Punktes gewissermaßen als die „wirklichen" Potentiale zu deuten, und anzunehmen, daß die Unbestimmtheit der „scheinbaren" Potentiale φ_μ überhaupt nur daher stammt, daß zu den $\frac{c}{k} q_\mu$ gemäß (6, 4) ein *unbestimmter* Gradient addiert wird.

Nun ist der Vektor $\frac{e}{c} \varphi^\nu$ bekanntlich der *potentielle Impulsenergievektor*. An dessen Stelle tritt hier also der *potentielle Impulsenergiepunkt* $\frac{e}{k} q^\nu$.

Dementsprechend wäre der *totale Impulsenergiepunkt* die Summe des potentiellen und des kinetischen Impulsenergiepunktes (welch letzterer sogar ein Vektor ist) gleich

$$p^\nu = m i^\nu + \frac{e}{k} q^\nu \tag{6,6}$$

zu setzen. Die Bewegungsgleichungen (5, 10) besagen also:

Entlang der Bahnkurve einer geladenen Masse ist ihr totaler Impulsenergiepunkt kovariant konstant. (5, 10) ist also *Bewegungsgleichung und Erhaltungssatz in einem.*

Die Bewegungsgleichung (5, 10) gestattet noch eine andere Deutung. Wir können nämlich mittels der von Cartan[1]) bevorzugten Auffassung die Übertragung längs einer Kurve als ein fortgesetztes „Abwickeln" der lokalen Räume aufeinander ansehen. Bei dieser Auffassung werden die zu den verschiedenen Punkten einer Kurve der Raumzeit gehörigen lokalen Räume miteinander identifiziert; einem Punktfelde v^ν entspricht dabei dann und nur dann ein einziger Punkt der Bild-E_4^*, wenn es kovariant konstant $\left(\text{also } \frac{\delta v^\nu}{d\tau} = 0\right)$ ist.

Wenden wir dies an auf die lokalen Räume der Punkte einer Bahnkurve, so sehen wir, daß der Impulsenergiepunkt kovariant konstant ist, ebenso wie die Fundamentalquadrik. Führt man also in die E_4^* anstatt der zu q^ν gehörigen euklidischen Metrik entweder die zur Fundamentalquadrik gehörige Cayley-Kleinsche Metrik oder auch die zu p^ν gehörige euklidische Metrik ein (in der also p^ν Mittelpunkt der als Einheitskugel zu betrachtenden Fundamentalquadrik und p_λ unendlichferne Hyperebene ist), so bildet sich die Bewegung des Massenpunktes in der Bild-E_4^* als eine *Drehung* der Punkte q^ν und i^ν um den festen Punkt p^ν ab (vgl. Fig. 1). Schreibt man (5, 10) in der Gestalt

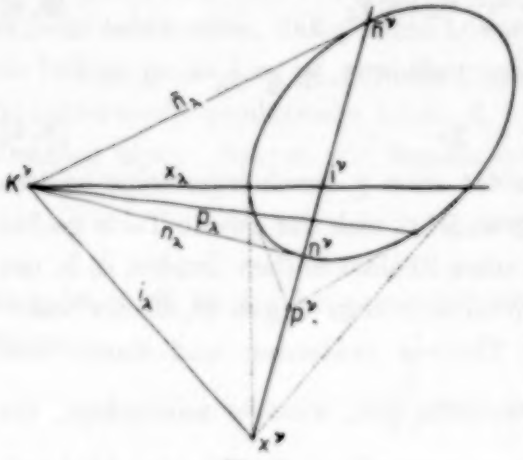


Fig. 1.

$$\frac{\delta}{d\tau} m i^\nu = -\frac{\delta}{dt} \frac{e}{k} q^\nu = -\frac{e}{k} \omega^{-1} i^u Q^\nu{}_{.u} = K^\nu, \tag{6,7}$$

[1]) Vgl. z. B. E. Cartan, Sur les variétés à connexion projective. Bull. Soc. Math. de France **52**, 205—241, 1924.

so sieht man, daß der Viererkraftvektor K^ν sowohl mit q^ν als mit i^ν polar verwandt ist und bis auf einen konstanten Faktor die Geschwindigkeit von q^ν und i^ν bei der oben erwähnten Drehung angibt. (Die Punkte n und $\bar{n}^\nu$ in Fig. 1 sind in Wirklichkeit natürlich konjugiert komplex, weil die Richtung der Geraden durch q^ν und i^ν zeitartig ist.)

Gemäß (3, 5), (5, 6) ist der Betrag von $\frac{1}{c} m i^\nu$ bzw. mci^ν die Eigenmasse bzw. Eigenenergie des Massenpunktes. Es läge also vielleicht nahe, den Betrag des zweiten Bestandteiles von cp^ν, nämlich $\frac{ec}{k}$ als eine Art von *elektrischer* Eigenenergie des Punktes anzusehen[1]). Diese ist beim Elektron etwa 10^{20}mal so groß wie seine Massenenergie mc^2, gibt aber keinen Beitrag zur Trägheit.

§ 7. *Feldgleichungen.* Das einfachste Variationsprinzip lautet

$$\delta \int N \sqrt{\mathfrak{G}}\, dx^0\, dx^1\, dx^2\, dx^3\, dx^4 = 0, \qquad \mathfrak{G} = \text{Det.}\,(G_{\lambda\mu}), \tag{7,1}$$

wo die $G_{\lambda\mu}$ unter Konstanthalten von ω zu variieren sind. Der Affinorteil der Variationsgleichungen lautet

$$K_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} K g_{\mu\lambda} + \frac{2k^2}{c^2}\left(F_\mu^{\ \varrho} F_{\lambda\varrho} - \frac{1}{4} F_{\varrho\sigma} F^{\varrho\sigma} g_{\lambda\mu}\right) = 0^{2}), \tag{7,2}$$

so daß sie wegen

$$k = \sqrt{\frac{\varkappa}{2}} \tag{7,3}$$

nach Umschreiben auf affine Koordinaten die bekannten Feldgleichungen für Gravitation und Elektrizität (im leeren Raum)

$$K_{ij} - \frac{1}{2} K g_{ij} + \frac{\varkappa}{c^2}\left(F_i^{\ k} F_{jk} - \frac{1}{4} F_{kl} F^{kl} g_{ij}\right) = 0 \tag{7,4}$$

ergeben. Der Rest der Variationsgleichung ergibt die zweite Maxwellsche Gleichung

$$\overset{R}{\nabla}_j F_i^{\ j} = 0^{3}) \tag{7,5}$$

---

[1]) Der doppelte Radius $\frac{e^2}{4\pi \mathsf{E}}$ einer Kugel, für die das Integral der zum Potential $\frac{e}{4\pi r}$ gehörigen Energiedichte über den Raum außerhalb der Kugel einen gegebenen Wert E ergibt, und der zu diesem Energiewert gehörige Gravitationsradius $\frac{\varkappa}{8\pi c^2}\mathsf{E}$ sind merkwürdigerweise dann und nur dann gleich, wenn E den oben betrachteten Wert $\frac{ec}{k}$ hat.

[2]) Den Beweis werden wir in einer demnächst in den Annals of Mathematics zu veröffentlichenden Arbeit bringen.

[3]) Durch Hinzufügen in (7, 1) der bekannten Wirkungsfunktion der Materiewellen erhält man natürlich auch die Feldgleichungen *mit* Berücksichtigung der Materie.

und $$K = 0. \tag{7,6}$$

Die erste Maxwellsche Gleichung

$$\overset{R}{\nabla}_{[h} F_{ij]} = 0 \tag{7,7}$$

aber folgt schon daraus, daß $F_{\lambda\mu}$ bis auf einen konstanten Faktor gleich $\partial_{[\mu} q_{\lambda]}$ ist.

§ 8. Geometrie der Sedenionen. Die Diracschen Operatoren sind vier nichtkommutative Größen α^1, α^2, α^3, α^4 für die

$$\alpha^{(ij)} \overset{*}{=} g^{ij}; \quad \alpha^{ij} = \alpha^i \alpha^j \tag{8,1}$$

ist. Sie erzeugen ein hyperkomplexes Zahlensystem, bestehend aus allen linearen Kombinationen von Produkten der α^i mit beliebigen reellen oder auch komplexen Koeffizienten.

Setzt man

$$\alpha^0 \overset{*}{=} \alpha^1 \alpha^2 \alpha^3 \alpha^4, \tag{8,2}$$

so ist $\alpha^{00} \overset{*}{=} -1$; $\alpha^{0i} \overset{*}{=} -\alpha^{i0}$, so daß auch

$$\alpha^{(ab)} \overset{*}{=} G^{ab} \tag{8,3}$$

ist. Weil es unter den hyperkomplexen Zahlen 16 linear unabhängige, nämlich die $1 + 4 + 6 + 4 + 1$ Zahlen $\alpha (= 1)$, α^i, $\alpha^{[ij]}$, $\alpha^{[ijk]}$, $\alpha^{[ijkl]}$ oder auch die $1 + 5 + 10$ Zahlen α, α^c, $\alpha^{[bc]}$ gibt, in denen jede linear ausgedrückt werden kann, heißen die Zahlen *Sedenionen*. Sie ergeben also sowohl für $n = 4$ als für $n = 5$ die Zerlegung in Linearfaktoren (8, 1) bzw. (8, 3) des Fundamentaltensors in n Dimensionen[1]). Man kann die α^c natürlich auch auf beliebige nicht-orthogonale projektive Koordinaten x^ν beziehen, wobei (8, 3) übergeht in

$$\alpha^{(\mu\nu)} = G^{\mu\nu}; \quad \alpha^{\mu\nu} = \alpha^\mu \alpha^\nu; \quad \alpha^\nu = \mathscr{A}^\nu_c \alpha^c. \tag{8,4}$$

Die Beziehungen zwischen den α^ν und α^c lauten:

$$\left.\begin{aligned} \alpha^0 &\overset{*}{=} -\alpha^\nu q_\nu, \\ \alpha^k &\overset{*}{=} A^k_\nu \alpha^\nu. \end{aligned}\right\} \tag{8,5}$$

Aus (8, 4) folgen die bei den Rechnungen öfters zu benutzenden Zerlegungen von $\alpha^{\lambda\mu\nu}$ und $\alpha^{\varkappa\lambda\mu\nu}$

$$\alpha^{\lambda\mu\nu} = {}^1/_3 E^{\lambda\mu\nu}_{\ldots\varrho\sigma} \alpha^{\varrho\sigma} + \alpha^\lambda G^{\mu\nu} - \alpha^\mu G^{\lambda\nu} + G^{\lambda\mu} \alpha^\nu, \tag{8,6}$$

$$\begin{aligned} \alpha^{\varkappa\lambda\mu\nu} = {} & \alpha^{\varkappa\lambda} G^{\mu\nu} + G^{\varkappa\lambda} \alpha^{\mu\nu} + \alpha^{\lambda\mu} G^{\varkappa\nu} + G^{\lambda\mu} \alpha^{\varkappa\nu} - \alpha^{\varkappa\mu} G^{\nu\lambda} - G^{\mu\varkappa} \alpha^{\lambda\nu} \\ & - G^{\varkappa\lambda} G^{\mu\nu} - G^{\lambda\mu} G^{\varkappa\nu} + G^{\mu\varkappa} G^{\nu\lambda} - E^{\varkappa\lambda\mu\nu}_{\ldots\ldots\varrho} \alpha^\varrho, \end{aligned} \tag{8,7}$$

[1]) Vgl. J. A. Schouten, DE. S. 250. Allgemeiner entsteht für $n = 2p$ und $n = 2p + 1$ ein System mit 2^{2p} Einheiten (eine Cliffordsche Algebra), die das Produkt ist von p Quaternionsystemen. Von dieser Produkteigenschaft machen wir hier keinen Gebrauch.

wo $E^{\varkappa\lambda\mu\nu\varrho} = E^{[\varkappa\lambda\mu\nu\varrho]}$, $E^{01234} \triangleq \omega^{-1}\mathfrak{G}^{-1/2}$; $\mathfrak{G} = \mathrm{Det.}(G_{\lambda\mu})$ (8, 8)

ist. Die Sedenionen lassen sich bekanntlich durch ko-kontravariante Größen der Valenz zwei einer vierdimensionalen Hilfs-E_4, des *Spinraumes*, darstellen[1]). Affinoren des Spinraumes heißen nach v. d. Waerden *Spinoren*. Die mit α^k bzw. α^ν korrespondierenden Spinoren schreiben wir $\alpha^{kC}_{\cdot\cdot A}$ bzw. $\alpha^{\nu C}_{\cdot\cdot A}$ oder auch kurz α^k bzw. α^ν. Jeder dieser Ausdrücke stellt eine Größe der Valenz drei dar, die mit den Indizes C und A im Spinraum, mit dem Index k bzw. ν aber in der Raumzeitwelt liegt. Bei unserer Wahl $-+++-$ der Signatur von $G_{\lambda\mu}$ und *nur bei dieser* Wahl kann das Koordinatensystem im Spinraum so gewählt werden, daß die Bestimmungszahlen sämtlicher α^k, also auch sämtlicher α^c *reell* sind[2]). Es läßt sich z. B. erreichen, daß

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & 1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix},\ \alpha^0 = \begin{pmatrix} & & & 1 \\ & & -1 & \\ & -1 & & \\ 1 & & & \end{pmatrix},\ \alpha^1 = \begin{pmatrix} & & & 1 \\ & & 1 & \\ & 1 & & \\ 1 & & & \end{pmatrix},$$

$$\alpha^2 = \begin{pmatrix} & & 1 & \\ & & & -1 \\ 1 & & & \\ & -1 & & \end{pmatrix},\ \alpha^3 = \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & -1 & \\ & & & -1 \end{pmatrix},\ \alpha^4 = \begin{pmatrix} & & & 1 \\ & & 1 & \\ & -1 & & \\ -1 & & & \end{pmatrix} \quad (8,9)$$

ist. Solche Koordinatensysteme im Spinraum heißen *reell*. Spinoren heißen *reell*, wenn sie in bezug auf *diese* Systeme reelle Bestimmungszahlen haben. Für jede Sedenion ϱ gilt die Identität

$$\varrho^C_{\cdot A} = (1/4\,\varrho^B_{\cdot B})\alpha^C_A + (1/4\,\varrho^B_{\cdot D}\alpha^{\cdot\cdot D}_{\nu\cdot\cdot B})\,\alpha^{\nu C}_{\cdot\cdot A} + (1/8\,\varrho^B_{\cdot D}\alpha^{\cdot\cdot\cdot D}_{[\mu\nu]\cdot\cdot B})\alpha^{[\nu\mu]C}_{\cdot\cdot\cdot\cdot A} \quad (8,10)$$

wo

$$\alpha^{\nu\mu D}_{\cdot\cdot\cdot B} = \alpha^{\nu D}_{\cdot\cdot E}\alpha^{\mu E}_{\cdot\cdot B} \quad (8,11)$$

und α^C_A der Einheitsspinor ist. Für reelle Sedenionen sind sämtliche Koeffizienten in (8, 10) reelle Zahlen.

Die Elementarteiler von α^1, α^2 und α^3 sind $(\lambda+1)$, $(\lambda+1)$, $(\lambda-1)$, $(\lambda-1)$, die von α^4, α^0 dagegen $(\lambda+i)$, $(\lambda+i)$, $(\lambda-i)$, $(\lambda-i)$. α^0 ist gegenüber Koordinatentransformationen der Raumzeitwelt invariant und bestimmt also zwei von jeder Koordinatenwahl unabhängige Ebenen E_2 und $\bar{E}_2$ im Spinraum, die in bezug auf *reelle* Koordinatensysteme *konjugiert*

[1]) Ebenso die Quaternionen in einer Hilfs-E_2; die Bestimmungszahlen bilden dann die Paulischen Matrizen.

[2]) Dies folgt unmittelbar aus dem auf S. 649 erwähnten Satz von Eddington.

komplex sind. Neben diesen reellen Koordinatensystemen benutzen wir im Spinraum manchmal Systeme mit zwei Koordinatenachsen in E_2 und zwei in $\overline{E}_2$, und zwar so, daß die Maßvektoren in $\overline{E}_2$ (in bezug auf die *reellen* Systeme) die komplex konjugierten der Maßvektoren in E_2 sind. Dadurch wird die Gruppe $\mathfrak{E}_4$ der affinen Transformation im Spinraum zerlegt in zwei Gruppen $\mathfrak{E}_2$ und $\overline{\mathfrak{E}}_2$, die zueinander konjugiert komplex sind. Wir bezeichnen die Indizes, die sich gemäß $\mathfrak{E}_2$ bzw. $\overline{\mathfrak{E}}_2$ transformieren, mit $\mathfrak{a}, \ldots, \mathfrak{g} = \mathbf{5}, \mathbf{6}$ bzw. $\mathfrak{A}, \ldots, \mathfrak{G} = \bar{\mathbf{5}}, \bar{\mathbf{6}}$. Ein Vektor v^C in $\mathfrak{E}_2$ hat also z. B. zwei Bestimmungszahlen $v^{\mathfrak{c}}$, während $v^{\mathfrak{C}} = 0$ ist. Sind ι_A^C bzw. $\bar{\iota}_A^C$ die Einheitsspinoren in E_2 bzw. $\overline{E}_2$:

$$\left.\begin{aligned} \iota_{\mathfrak{a}}^{\mathfrak{c}} &\overset{*}{=} \begin{cases} 1, & \mathfrak{c} = \mathfrak{a} \\ 0, & \mathfrak{c} \neq \mathfrak{a} \end{cases}, \quad \iota_{\mathfrak{A}}^{\mathfrak{c}} \overset{*}{=} \iota_{\mathfrak{a}}^{\mathfrak{C}} \overset{*}{=} \iota_{\mathfrak{A}}^{\mathfrak{C}} = 0, \\ \bar{\iota}_{\mathfrak{A}}^{\mathfrak{C}} &\overset{*}{=} \begin{cases} 1, & \mathfrak{C} = \mathfrak{A} \\ 0, & \mathfrak{C} \neq \mathfrak{A} \end{cases}, \quad \bar{\iota}_{\mathfrak{a}}^{\mathfrak{C}} \overset{*}{=} \bar{\iota}_{\mathfrak{A}}^{\mathfrak{c}} \overset{*}{=} \bar{\iota}_{\mathfrak{a}}^{\mathfrak{c}} = 0, \end{aligned}\right\} \tag{8,12}$$

so ist

$$\alpha = \iota + \bar{\iota}, \tag{8,13}$$

$$\alpha^0 \overset{*}{=} -i\,\iota + i\,\bar{\iota}. \tag{8,14}$$

Wegen der leicht zu verifizierenden Beziehungen

$$\iota\,\alpha^k\,\iota \overset{*}{=} 0, \quad \bar{\iota}\,\alpha^k\,\bar{\iota} \overset{*}{=} 0 \tag{8,15}$$

bildet jedes α^k die beiden Hyperebenen gegenseitig aufeinander ab. Zerlegung von α^k ergibt:

$$\alpha^k \overset{*}{=} \beta^k + \bar{\beta}^k, \tag{8,16}$$

$$\left.\begin{aligned} \beta^k &\overset{*}{=} \iota\,\alpha^k\,\bar{\iota} \overset{*}{=} \iota\,\alpha^k \overset{*}{=} \alpha^k\,\bar{\iota}, \\ \bar{\beta}^k &\overset{*}{=} \bar{\iota}\,\alpha^k\,\iota \overset{*}{=} \bar{\iota}\,\alpha^k \overset{*}{=} \alpha^k\,\iota, \end{aligned}\right\} \tag{8,17}$$

wo β^k bzw. $\bar{\beta}^k$ also nur die Bestimmungszahlen $\beta^{k\mathfrak{c}}_{\ldots\mathfrak{A}}$ bzw. $\bar{\beta}^{k\mathfrak{C}}_{\ldots\mathfrak{a}}$ haben (alle anderen sind Null), die konjugiert komplex sind und den Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} \beta^{(ij)} &= g^{ij}\,\iota, \quad \beta^{ij} = \beta^i \bar{\beta}^j, \\ \bar{\beta}^{(ij)} &= g^{ij}\,\bar{\iota}, \quad \bar{\beta}^{ij} = \bar{\beta}^i \beta^j \end{aligned}\right\} \tag{8,18}$$

genügen.

Jeder Spinvektor (d. h. Vektor im Spinraum) χ^C zerfällt in eine Summe von zwei Spinvektoren $\chi^{\mathfrak{c}}$ und $\chi^{\mathfrak{C}}$, die natürlich i. a. nicht konjugiert komplex sind, sondern unabhängig voneinander gewählt werden können. Die konjugiert Komplexen der $\chi^{\mathfrak{c}}$ transformieren sich *nicht* gemäß $\mathfrak{E}_2$, sondern gemäß $\overline{\mathfrak{E}}_2$ und müssen dementsprechend nicht mit $\bar{\chi}^{\mathfrak{c}}$, sondern mit $\bar{\chi}^{\mathfrak{C}}$ bezeichnet werden; ebenso sind $\bar{\chi}^{\mathfrak{c}}$ die konjugiert Komplexen der $\chi^{\mathfrak{C}}$. Die Summe von $\bar{\chi}^{\mathfrak{c}}$ und $\bar{\chi}^{\mathfrak{C}}$ ist ein Spinvektor $\bar{\chi}^C$, der dem Vektor χ^C in invarianter Weise eineindeutig zugeordnet ist. In bezug auf *reelle* Koordinaten

im Spinraum sind χ^C und $\bar{\chi}^C$ konjugiert komplex. Für den Fall reeller χ^C (der aber gerade nicht der interessante ist) fallen also χ^C und $\bar{\chi}^C$ zusammen und sind $\chi^{\mathfrak{c}}$ und $\chi^{\mathfrak{C}}$ konjugiert komplex.

Alle kontravarianten Bivektoren in E_2 unterscheiden sich nur um skalare Faktoren. Weil aber in E_2 nichts gegeben ist (z. B. keine Maßbestimmung), kann man aus diesen ∞^1-Bivektoren keinen eindeutig herauswählen. Dagegen läßt sich in E_2 eine Bivektor*dichte*[1]) $\varepsilon^{\mathfrak{b}\mathfrak{c}}$ bzw. $\varepsilon_{\mathfrak{a}\mathfrak{b}}$ vom Gewicht $+1$ bzw. -1 bestimmen durch die für *jedes* Koordinatensystem der E_2 gültige Forderung

$$\varepsilon^{56} = -\varepsilon^{65} = +1, \quad \varepsilon_{56} = -\varepsilon_{65} = +1. \tag{8,19}$$

Ebenso lassen sich $\bar{\varepsilon}^{\mathfrak{b}\mathfrak{c}}$ und $\bar{\varepsilon}_{\mathfrak{a}\mathfrak{b}}$ in $\overline{E}_2$ definieren. Die Größe

$$\eta_{AB} = \varepsilon_{AB} + \bar{\varepsilon}_{AB} \tag{8,20}$$

ist dann eine eindeutig bestimmte zweiblättrige Bivektordichte vom Gewicht $-\frac{1}{2}$. Wird η^{BC} entsprechend definiert, so ist

$$\eta_{AB}\,\eta^{AC} = \alpha^C_B. \tag{8,21}$$

Es gilt nun der merkwürdige Satz[2]), daß bei Überschiebung von $\alpha^{cC}_{\cdot\cdot A}$ mit η_{CB} *vier* symmetrische und eine alternierende Größe entstehen:

$$\left.\begin{aligned} \eta^k_{\cdot BA} &= \alpha^{kC}_{\cdot\cdot A}\,\eta_{CB} = \eta^k_{\cdot AB}, \quad k = 1, 2, 3, 4, \\ \eta^0_{\cdot BA} &= \alpha^{0C}_{\cdot\cdot A}\,\eta_{CB} = -\eta^0_{\cdot AB}. \end{aligned}\right\} \tag{8,22}$$

Anders gesagt, bei Überschiebung von $\beta^{\mathfrak{k}\mathfrak{c}}_{\cdot\cdot\mathfrak{A}}$ mit $\varepsilon_{\mathfrak{c}\mathfrak{b}}$ entsteht eine Größe mit *Hermitescher Symmetrie*[3]):

$$\varepsilon^{\mathfrak{k}}_{\cdot\mathfrak{b}\mathfrak{A}} = \beta^{\mathfrak{k}\mathfrak{c}}_{\cdot\cdot\mathfrak{A}}\,\varepsilon_{\mathfrak{c}\mathfrak{b}} = \bar{\beta}^{\mathfrak{k}}_{\cdot\mathfrak{A}\mathfrak{b}} = \bar{\varepsilon}^{\mathfrak{k}\mathfrak{C}}_{\cdot\cdot\mathfrak{b}}\,\bar{\varepsilon}_{\mathfrak{C}\mathfrak{A}}. \tag{8,23}$$

Weil z. B. der Stromvektor

$$s^k = \varepsilon^k_{\cdot\mathfrak{b}\mathfrak{A}}\,(\psi^{\mathfrak{b}}\,\bar{\psi}^{\mathfrak{A}} + \bar{\psi}^{\mathfrak{b}}\,\psi^{\mathfrak{A}}) \tag{8,24}$$

ein Raumzeit*vektor* und keine *(Spin-)Vektordichte* sein soll, kann die Wellengröße ψ^C kein Spinvektor sein, sondern sie *muß* eine Spinvektordichte vom

---

[1]) Dichten im Spinraum haben nichts zu tun mit Dichten der Raumzeitwelt und dürfen nicht mit diesen verwechselt werden.

[2]) J. A. Schouten (1930), l. c. in Fußnote 1, S. 641, S. 194 (1931) l. c. in Fußnote 1, S. 639, S. 256 und 279.

[3]) Jede (in bezug auf reelle Koordinaten) reelle symmetrische Größe der Valenz 2 des Spinraumes zerfällt in zwei konjugierte symmetrische Größen, in E_2 und $\overline{E}_2$, und zwei konjugierte Größen mit Hermitescher Symmetrie. Bei η^k verschwinden die beiden ersten. Es ist der springende Punkt der hier und in den beiden oben zitierten Arbeiten von J. A. Schouten gegebenen Behandlung, daß die Hermitesche Symmetrie infolge der Wahl der Vorzeichen $+++-$ bzw. $-+++-$ vollkommen automatisch ohne irgendwelche Hermitisierungsprozesse hineinkommt.

Gewicht $+\frac{1}{4}$ ($\psi^{\mathfrak{c}}$ und $\psi^{\mathfrak{C}}$ also vom Gewicht $+\frac{1}{2}$, da das Gewicht in E_2 und $\overline{E}_2$ sich auf Transformationen der Gruppe $\mathfrak{E}_2$ bzw. $\overline{\mathfrak{E}}_2$ bezieht) sein. Außerdem muß sie den Charakter einer Pseudogröße haben, d. h. einer Größe, die nur bis auf einen Faktor (der hier die Form $e^{i\varphi}$ hat) bestimmt ist.

§ 9. Umformung der Diracschen Gleichungen. Die Diracschen Gleichungen lauten bekanntlich im gravitationsfreien Falle:

$$\left.\begin{aligned} \beta^{k\,\mathfrak{c}}_{\cdot\,\cdot\,\mathfrak{A}}\left(\frac{h}{i}\partial_k - \frac{e}{c}\varphi_k\right)\psi^{\mathfrak{A}} - mc\,\psi^{\mathfrak{c}} &= 0,\\ \bar{\beta}^{k\,\mathfrak{C}}_{\cdot\,\cdot\,\mathfrak{a}}\left(\frac{h}{i}\partial_k - \frac{e}{c}\varphi_k\right)\psi^{\mathfrak{a}} + mc\,\psi^{\mathfrak{C}} &= 0, \end{aligned}\right\}\ ^{1}) \qquad (9,1)$$

in welchen Gleichungen $\psi^{\mathfrak{c}}$ und $\psi^{\mathfrak{C}}$ die Komponenten einer *Pseudospinvektordichte* ψ^C vom Gewicht $+\frac{1}{4}$ sind. Sie lassen sich wegen (8, 14), (8, 16) zusammenfassen in

$$\alpha^{k\,C}_{\cdot\,\cdot\,A}\left(\frac{h}{i}\partial_k - \frac{e}{c}\varphi_k\right)\psi^A + \frac{mc}{i}\alpha^{0\,C}_{\cdot\,\cdot\,A}\psi^A = 0\ ^{2}) \qquad (9,2)$$

oder auch, weil ψ^C homogen nullten Grades ist, folgendermaßen:

$$\alpha^u\left(\frac{h}{i}\partial_\mu - \frac{e}{c}\varphi_\mu + mc\,i\,q_\mu\right)\psi^C = 0. \qquad (9,3)$$

Wenn wir also (9, 3) in invariante Gestalt bringen wollen, müssen wir zunächst eine kovariante Ableitung für kontra- bzw. kovariante *Spinvektordichten* vom Gewicht $+\frac{1}{4}$ bzw. $-\frac{1}{4}$ definieren. Der allgemeinste Ansatz dazu lautet[3]):

$$\nabla_\mu\psi^C = \partial_\mu\psi^C + \Lambda^C_{A\,\mu}\psi^C, \qquad (9,4\,a)$$

$$\Lambda^B_{B\,\mu} = 0, \qquad (9,4\,b)$$

woraus folgt

$$\nabla_\mu\alpha^{\nu\,C}_{\cdot\,\cdot\,A} = \partial_\mu\alpha^{\nu\,C}_{\cdot\,\cdot\,A} + \Pi^\nu_{\lambda\,\mu}\alpha^{\lambda\,C}_{\cdot\,\cdot\,A} + \Lambda^C_{B\,\mu}\alpha^{\nu\,B}_{\cdot\,\cdot\,A} - \alpha^{\nu\,C}_{\cdot\,\cdot\,B}\Lambda^B_{A\,\mu} \qquad (9,5)$$

oder kurz

$$\nabla_\mu\alpha^\nu = \partial_\mu\alpha^\nu + \Pi^\nu_{\lambda\,\mu}\alpha^\lambda + \Lambda_\mu\alpha^\nu - \alpha^\nu\Lambda_\mu. \qquad (9,6)$$

---

[1]) Das Vorzeichen von e ist in Übereinstimmung mit § 5 so gewählt, daß e die positive Ladung ist, also $e = -4{,}770\,.\,10^{-10}$ für Elektronen.

[2]) Die bei Dirac selbst und auch sonst in der Literatur öfters vorkommende Gleichung, bei der der Koeffizient von $\frac{h}{i}\partial_4$ nicht α^4, sondern α ist, entsteht aus (9, 2) (abgesehen von einer Koordinatentransformation im Spinraum) durch Multiplikation von links mit $-\alpha^4$; das linke Glied der Gleichung ist dann aber offenbar nicht mehr invariant.

[3]) Vgl. DE, S. 260, 280; V. Fock, l. c. S. 264. Letzterer nur für $n = 4$ und für Spinvektoren statt für Pseudospinvektordichten.

Wählen wir nun solche Koordinaten in den lokalen Spinräumen, daß für orthogonale Bestimmungszahlen (c) die $\alpha^{c\,C}_{\cdot\,\cdot\,A}$ reell und konstant (also $\partial_b \alpha^{c\,C}_{\cdot\,\cdot\,A} = 0$) sind, und fordert man $\nabla_\mu \alpha^\nu = 0$, so ergibt sich in bezug auf *diese* Koordinaten mittels (8, 10):

$$\Lambda^C_{A\,b} \overset{\bullet}{=} \tfrac{1}{4}\, \Pi^c_{a\,b}\, \alpha^{a\,;\,C}_{\cdot\,c\,\cdot\,A}\ ^{1}), \tag{9,7}$$

woraus sich die $\Lambda^{C'}_{A'\,\mu}$ in bezug auf *beliebige* Koordinaten mittels der Transformationsformel

$$\Lambda^{C'}_{A'\,\mu} = \mathcal{A}^b_\mu \left[\alpha^{A\,C'}_{A'\,C} \Lambda^C_{A\,b} + \alpha^{C'}_B\, \partial_b\, \alpha^B_{A'} - \left(\tfrac{1}{4}\, \alpha^{D'}_B\, \partial_b\, \alpha^B_{D'}\right) \alpha^{C'}_{A'}\right]\ ^{2}) \tag{9,8}$$

berechnen lassen. Ebenso gehören zur Riemannschen Übertragung

$$\overset{R}{\Lambda}{}^C_{A\,b} \overset{\bullet}{=} \tfrac{1}{4}\, \overset{R}{\Pi}{}^c_{a\,b}\, \alpha^{a\,;\,C}_{\cdot\,c\,\cdot\,A}, \tag{9,9}$$

so daß $\alpha^b \overset{R}{\Lambda}_b$ im gravitationsfreien Falle verschwindet.

Haben wir es mit *Pseudo*spinvektordichten zu tun, so kommt zu Λ_b und $\overset{R}{\Lambda}_b$ bekanntlich ein Term von der Form $-\dfrac{ie}{ch}\varphi^\bullet_\mu$ hinzu, wo $\varphi^\bullet_\mu$ ein kovarianter Punkt ist, der in

$$'\varphi^\bullet_\mu = \varphi^\bullet_\mu + \frac{hc}{e}\, \partial_\mu\, \varphi \tag{9,10}$$

übergeht, wenn ψ^C bzw. $\overline{\psi}^C$ einen Faktor $e^{i\varphi}$ bzw. $e^{-i\varphi}$ bekommt. Setzen wir also jetzt

$$\varphi^\bullet_\mu = \varphi_\mu - \frac{mc^2}{e}\, i\, q_\mu, \tag{9,11}$$

so ist

$$\frac{h}{i}\, \alpha^\mu\, \overset{R}{\nabla}_\mu\, \psi^C = 0 \tag{9,12}$$

die unmittelbare Erweiterung von (9, 3) für den Fall, daß ein Gravitationsfeld auftritt. Da aber wegen (9, 7), (9, 9) und (4, 9)

$$\Lambda_\mu - \overset{R}{\Lambda}_\mu = {}^1\!/_4\, X_{\lambda\,\mu}{}^\nu\, \alpha^\lambda_{\cdot\,\nu} = q_{\mu\,[\lambda}\, q_{\nu]}\, \alpha^{\lambda\,\nu} - q_\mu\, q_{[\lambda}\, \alpha^{\lambda\,\nu} \tag{9,13}$$

ist, ist

$$\alpha^\mu\, (\Lambda_\mu - \overset{R}{\Lambda}_\mu) = \alpha^{\mu\,\lambda\,\nu}\, (q_{\mu\,[\lambda}\, q_{\nu]} - q_{\lambda\,\nu}\, q_\mu) = 0, \tag{9,14}$$

so daß (9, 12) gleichbedeutend ist mit

$$\frac{h}{i}\, \alpha^\mu\, \nabla_\mu\, \psi^C = 0 \tag{9,15}$$

---

[1]) Es ist *nicht* möglich, aus der aufgestellten Forderung eine Übertragung für Spinvektordichten mit einem anderen Gewicht als $+\,{}^1\!/_4$ bzw. $-\,{}^1\!/_4$ in eindeutiger Weise abzuleiten, da dann die Gleichung (9, 4b) fehlt.

[2]) Insbesondere ist also:

$$\Lambda^C_{A\,\mu} \overset{\bullet}{=} \tfrac{1}{4}\, \Pi^\nu_{4\,\mu}\, \alpha^{\lambda\,;\,C}_{\cdot\,\nu\,\cdot\,A} - \tfrac{1}{4}\, \alpha^{\nu\,C}_{\cdot\,\cdot\,B}\, \partial_\mu\, \alpha^{;\,B}_{\nu\,\cdot\,A}.$$

oder ausgeschrieben

$$\alpha^u \left(\frac{h}{i} \partial_\mu + \frac{h}{i} \Lambda_\mu - \frac{e}{c} \varphi_\mu + mci q_\mu \right) \psi^C = 0. \qquad (9,16)$$

In derselben Weise, wie wir in der makroskopischen Bewegungsgleichung den Potentialvektor φ_μ durch den Punkt $\frac{k}{c} q_\mu$ ersetzt haben, können wir dasselbe jetzt auch in der Diracschen Gleichung erreichen. Einsetzen von (6, 4) in (9, 16) ergibt nämlich

$$\alpha^u \left(\frac{h}{i} \partial_\mu + \frac{h}{i} \Lambda_\mu - \frac{e}{k} q_\mu - \frac{e\omega}{k} \partial_\mu \log \chi + mci q_\mu \right) \psi^C = 0. \qquad (9,17)$$

Führen wir also an Stelle der *Pseudo*spinvektordichte ψ^C vom Grade Null die *Spinvektordichte* Ψ^C

$$\Psi^C = \chi^{-\frac{ei\omega}{hk}} \psi^C \qquad (9,18)$$

ein, deren Grad im Gegensatz zu ψ^C nicht Null, sondern gleich $\mathfrak{r} = -\frac{ei\omega}{hk}$ [1] ist, so geht (9, 17) über in

$$\alpha^u \left(\frac{h}{i} \partial_\mu + \frac{h}{i} \Lambda_\mu - \frac{e}{k} q_\mu + mci q_\mu \right) \Psi =$$

$$= \alpha^u \left(\frac{h}{i} \nabla_\mu - \frac{e}{k} q_\mu + mci q_\mu \right) \Psi = 0. \qquad (9,19)$$

Weil sich Ψ^C von ψ^C nur um einen unimodularen Faktor unterscheidet, ändert sich physikalisch bei dem Ersetzen von ψ durch Ψ nichts. In der Gleichung (9, 19) tritt jetzt aber keinerlei Unbestimmtheit mehr auf, φ_μ ist verschwunden und Ψ^C ist bis auf einen *konstanten*, nicht nur bis auf einen *beliebigen* unimodularen skalaren Faktor bestimmt. Die Zerlegung von (9, 19) lautet:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{h}{i} \bar{\beta}^{j\mathfrak{C}}_{\cdot\cdot\mathfrak{b}} (\partial_j \Psi^{\mathfrak{b}} + \Lambda^{\mathfrak{b}}_{\mathfrak{a}j} \Psi^{\mathfrak{a}}) + mc \Psi^{\mathfrak{c}} = 0; \; \Lambda^{\mathfrak{b}}_{\mathfrak{a}j} \overset{*}{=} -{}^1\!/_4 \Pi^k_{ij} \beta^i_{\cdot k \cdot \mathfrak{a}}{}^{\cdot \mathfrak{b}}, \\ &\frac{h}{i} \beta^{j\mathfrak{c}}_{\cdot\cdot\mathfrak{B}} (\partial_j \Psi^{\mathfrak{B}} + \Lambda^{\mathfrak{B}}_{\mathfrak{A}j} \Psi^{\mathfrak{A}}) - mc \Psi^{\mathfrak{C}} = 0; \; \Lambda^{\mathfrak{B}}_{\mathfrak{A}j} \overset{*}{=} -{}^1\!/_4 \Pi^k_{ij} \bar{\beta}^i_{\cdot k \cdot}{}^{\mathfrak{B}}{}_{\cdot \mathfrak{A}}. \end{aligned}\right\} \qquad (9,20)$$

e erscheint nicht mehr explizit, sondern implizit in dem Grade von Ψ^C [2]. Die Tatsache, daß p^ν der totale Impulsenergiepunkt ist (S. 654), legt es

[1] Diese Gradzahl hängt wesentlich von der unbestimmten Längeneinheit ω ab; die Verhältnisse $\mathfrak{r} : \mathfrak{r}' = e : e'$ zweier solcher Gradzahlen haben aber natürlich wohl physikalische Bedeutung.

[2] D. h. Ψ muß außer (9, 19) auch der Differentialgleichung $x^u \partial_\mu \Psi = \mathfrak{r} \Psi$ genügen.

nahe, den Operator $\frac{h}{i}\nabla_\mu$ als quantentheoretisch äquivalent mit p_μ anzusehen. Dann ist die (9, 19) entsprechende algebraische Gleichung

$$\alpha^\mu n_\mu \Psi = 0, \tag{9,21}$$

wo

$$n_\mu = p_\mu - \frac{e}{k} q_\mu + mci q_\mu \tag{9,22}$$

gesetzt wurde. Dann müßte aber auch diese Gleichung (9, 21) eine Lösung $\Psi \neq 0$ haben (in diesem Falle hat sie gleich zwei linear unabhängige Lösungen), d. h. es müßte n^ν ein Punkt der Fundamentalquadrik sein:

$$n^\mu n_\mu = 0 \tag{9,23}$$

wie sich durch Ausübung des Operators $\alpha^\lambda n_\lambda$ auf (9, 21) sofort ergibt. In der Tat sind nun aber wegen (5, 11) n_μ und

$$\bar{n}_\mu = p_\mu - \frac{e}{k} q_\mu - mci q_\mu \tag{9,24}$$

die beiden konjugiert komplexen Schnittpunkte der Verbindungsgeraden von q^ν und i^ν mit der Quadrik (vgl. Fig. 1). Unser Ansatz bezüglich der Äquivalenz von $\frac{h}{i}\nabla_\mu$ und p_μ wird also bestätigt.

Aber noch von einer anderen Seite erhalten wir eine Bestätigung. Die zu (9, 19) gehörige Wellengleichung erhält man, wenn man $\Psi^\mathfrak{c}$ und $\Psi^\mathfrak{C}$ nacheinander aus den beiden Gleichungen (9, 20) eliminiert und die erhaltenen Gleichungen nachher wieder zusammenstellt, oder auch wenn man auf (9, 19) denselben Operator nochmals ausübt[1]):

$$\alpha^{\lambda\mu}\left(\frac{h}{i}\nabla_\lambda - \frac{e}{k} q_\lambda + mci q_\lambda\right)\left(\frac{h}{i}\nabla_\mu - \frac{e}{k} q_\mu + mci q_\mu\right)\Psi = 0. \tag{9,25}$$

Die linke Seite entspricht nach unserem Ansatz offenbar der Hamiltonschen Funktion

$$H = \frac{1}{4\omega m}\alpha^{\lambda\mu}(n_\lambda n_\mu + n_\lambda \bar{n}_\mu)$$

$$= \frac{1}{2\omega m}\left\{G^{\lambda\mu} p_\lambda p_\mu - \frac{2e}{k} p_\lambda q^\lambda + \left(\frac{e^2}{k^2} - m^2 c^2\right) G_{\lambda\mu} q^\lambda q^\mu\right\}. \tag{9,26}$$

In der Tat ergibt nun aber diese Funktion die Bewegungsgleichungen (5, 10) in kanonischer Form

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial p_\nu} &= \frac{1}{\omega m}\left(p^\nu - \frac{e}{k} q^\nu\right) = \frac{d' q^\nu}{d\tau}; \quad \frac{d'}{d\tau} = i^\mu \partial_\mu, \\ \frac{\partial H}{\partial q^\lambda} &= -\Pi^\nu_{\lambda\mu} p_\nu i^\mu = -\frac{d' p_\lambda}{d\tau}, \end{aligned}\right\} \tag{9,27}$$

[1]) In GF II ist irrtümlicherweise der konjugiert komplexe Operator verwendet, der in (9, 26) zu $n_\lambda \bar{n}_\mu + \bar{n}_\lambda n_\mu$ führt, was aber merkwürdigerweise das Resultat unberührt läßt.

wo bei der Differentiation p_λ und q^ν als unabhängig voneinander und $G_{\lambda\mu}$ und $G^{\mu\nu}$ als Funktionen der q^ν allein betrachtet werden müssen.

Man kann die Gleichung (9, 19) noch in eine etwas andere Gestalt bringen, wenn man sie links mit $-q_\lambda \alpha^\lambda$ multipliziert. Sie geht dann über in

$$-q_\lambda \alpha^{\lambda\mu} \frac{h}{i} \nabla_\mu \Psi = \alpha^{0\mu} \frac{h}{i} \nabla_\mu \Psi = \left(\frac{e}{k} - mci\right) \Psi. \tag{9,28}$$

Gleichung (9, 28) besagt, daß die Lösungen der Diracschen Gleichung *die zum Eigenwert* $\frac{e}{k} - mci$ *gehörigen Eigenfunktionen des Operators* $\frac{h}{i} \alpha^{0\mu} \nabla_\mu$ *sind.*

Benutzt man in (9, 19) den Riemannschen Differentialoperator $\overset{R}{\nabla}_\mu$ anstatt ∇_μ, was wegen (9, 15) erlaubt ist, so ist wegen (4, 5)

$$q^b \overset{R}{A}_b \overset{*}{=} {}^1/_4 q^b \overset{R}{\Pi}{}^c_{ab} \alpha^a_{.c} \overset{*}{=} 0, \tag{9,29}$$

und infolgedessen

$$\frac{h}{i} q^\mu \overset{R}{\nabla}_\mu \Psi = -\frac{e}{k} \Psi, \tag{9,30}$$

so daß (9, 28) in die einfachere Gleichung

$$\alpha^{0\mu} \frac{h}{c} \overset{R}{\nabla}_\mu \Psi = m \Psi \tag{9,31}$$

übergeht, woran bemerkenswert ist, daß die Masse selbst als Eigenwert eines Operators auftritt.

§ 10. Vergleich mit den älteren Theorien. Die Theorien von Veblen und Hoffmann und von Einstein und Mayer (letztere in der von uns gegebenen projektivisierten Gestalt, vgl. S. 641, Fußnote 3) lassen sich, ebenso wie die unsere kennzeichnen durch die Gleichungen (4, 1), (4, 3), (4, 12), zusammen mit Gleichungen von der Gestalt (4, 2):

$$P^\nu_{.\lambda} = p\omega q_\lambda{}^\nu; \quad Q^\nu_{.\mu} = q\omega q_\mu{}^\nu, \tag{10,1}$$

woraus anstatt (4, 9), (4, 11) folgt:

$$X_{\lambda\mu}{}^\nu = -q q_{\lambda\mu} q^\nu - q q_\lambda q_\mu{}^\nu - p q_\lambda{}^\nu q_\mu, \tag{10,2}$$

$$S_{\lambda\mu}{}^\nu = -(q-1) q_{\lambda\mu} q^\nu - (q-p) q_{[\lambda} q_{\mu]}{}^\nu. \tag{10,3}$$

Die Theorien unterscheiden sich *nur* durch den Wert der Koeffizienten p, q und durch das Vorzeichen von ω^2.

Aus (10, 1) folgt anstatt (5, 8) [vgl. (5, 3), (5, 7)] $l = {}^1/_2 qkc \frac{m}{e}$, also anstatt (5, 10), (5, 11)

$$\frac{\delta p^\nu}{d\tau} = 0; \quad p^\nu = m i^\nu + \frac{q}{2} \frac{e}{k} q^\nu, \tag{10,4}$$

während (6, 4) unverändert gültig bleibt. Die notwendige und hinreichende Bedingung für die Gültigkeit des Impulsenergiepunktsatzes ist also

$$q = 2. \tag{10, 5}$$

In (7, 2) tritt beim Ersetzen von (4, 2) durch (10, 1) an Stelle des Faktors $2k^2/c^2$ der Faktor

$$\frac{1}{q^2}(-q^2 + 2pq - 2p)\frac{2k^2}{c^2}. \tag{10, 6}$$

Damit also die richtigen Feldgleichungen entstehen, muß

$$q \neq 0; \quad q^2 - 2pq + 2p \neq 0 \tag{10, 7}$$

sein. Es läßt sich dann k berechnen, indem man (10, 6) gleich $\varkappa/c^2$ setzt. Damit $\omega^2 > 0$ und somit k reell wird (was für die Reellität der α^ν nötig ist), muß also

$$q^2 - 2pq + 2p < 0 \tag{10, 8}$$

sein.

An Stelle von (9, 24) kommt wegen (10, 2)

$$\alpha^\mu (\Lambda_\mu - \overset{R}{\Lambda}_\mu) = (p - 2q)\, q_{\lambda\mu}\, \alpha^{\lambda\mu}. \tag{10, 9}$$

Dieser Ausdruck würde in der Diracschen Gleichung ein spinartiges Extraglied

$$\frac{c}{k}(p - 2q)\, F^{\lambda\mu} E_{\lambda\mu\varrho\sigma}\, \alpha^{\varrho\sigma}, \quad E_{1234} \overset{+}{=} 1, \tag{10, 10}$$

oder ausgeschrieben in den beiden Gleichungen (9, 1) ein Zusatzglied

$$\left.\begin{aligned} &\frac{ch}{ki}(p - 2q)\, F^{ij} E_{ijkl}\, \beta^{kl\mathfrak{c}}_{\ldots\mathfrak{a}}\, \psi^{\mathfrak{a}} \\ \text{bzw.}\quad &\frac{ch}{ki}(p - 2q)\, F^{ij} E_{ijkl}\, \bar{\beta}^{kl\mathfrak{C}}_{\ldots\mathfrak{A}}\, \psi^{\mathfrak{A}} \end{aligned}\right\} \tag{10, 11}$$

verursachen[1]). Damit also die richtigen Diracschen Gleichungen herauskommen, muß

$$p = 2q \tag{10, 12}$$

sein.

Die Theorie von Veblen und Hoffmann ist charakterisiert durch die Symmetrieeigenschaft $S_{i\mu}^{\ \ \nu} = 0$, also $p = q = 1$. Sie gibt weder den Impulsenergiepunktsatz, noch die Diracschen Gleichungen, noch das

[1]) Merkwürdigerweise ist die elektrische Komponente des spinartigen Extragliedes in den zugehörigen Schrödingergleichungen reell, die magnetische imaginär.

richtige Vorzeichen von ω^2 [1]). Die projektivisierte Theorie von Einstein und Mayer ist charakterisiert durch die Existenz eines *gewöhnlichen* kovarianten Differentials (also mittels dx^ν, nicht mittels $d'x^\nu$; vgl. § 2). Sie ist demnach[2]) charakterisiert durch $P^\nu_{.\lambda} = 0$, d. h. $p = 0$. Sie liefert demnach weder die richtigen Diracschen Gleichungen [weil diese wegen (10, 12) $q = 0$ erfordern und damit die Feldgleichungen nicht liefern würden], noch das richtige Vorzeichen von ω^2. Der Wert von q läßt sich aus dem

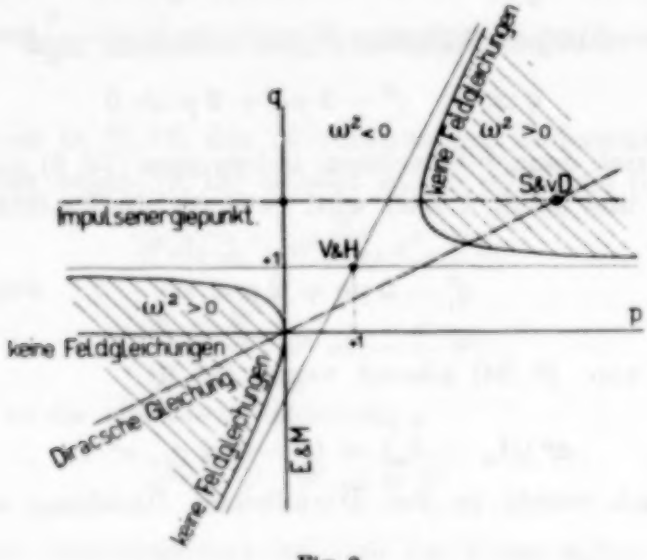


Fig. 2.

Ansatz von Einstein und Mayer nicht bestimmen. Man kann ihn festlegen durch die Bedingung, daß der Impulsenergiepunktsatz gilt; es wird dann $q = 2$.

In der (projektiv gedeuteten) fünfdimensionalen Theorie von Kaluza-Klein[3]) gilt die Symmetrieeigenschaft $S^{\cdot\cdot\nu}_{\lambda\mu} = 0$; es ist also wie bei Veblen und Hoffmann $p = q = 1$. Dennoch gilt hier der Impulsenergiepunkt-

[1]) Dies bezieht sich ausdrücklich nur auf den in den S. 641, Fußnote 2 zitierten Arbeiten tatsächlich zur Verwendung gelangten projektiven Zusammenhang und nicht auf die allgemeinere physikalisch aber noch nicht ausgebeutete Theorie der projektiven Zusammenhänge in Veblens Generalised Projective Geometry, Journ. Lond. Math. Soc. **4**, 140—160, 1929, insbesondere S. 146.

[2]) Vgl. TPZ, § 7 und S. 452.

[3]) Th. Kaluza, Zum Unifikationsproblem der Physik. Berliner Sitzungsber. 1921, S. 966—972, Nr. 54; O. Klein, Quantentheorie und fünfdimensionale Relativitätstheorie, ZS. f. Phys. **37**, 895—906, 1926; Zur fünfdimensionalen Darstellung der Relativitätstheorie, ebenda **46**, 188—208, 1927. Vgl. auch DE, S. 272 ff.; V. Fock, Über die invariante Form der Wellen und Bewegungsgleichungen für einen geladenen Massenpunkt; ZS. f. Phys. **39**, 226—232, 1926; L. Rosenfeld, L'univers à cinq dimensions et la mécanique ondulatoire; Bull. Ac. Roy. de Belgique, Classe des Sciences (5) **13**, 1927, usw.

satz, weil die geodätischen Linien nicht durch (5,2), sondern durch $v^\mu \nabla_\mu v^\nu = 0$ definiert sind, wodurch der Faktor q in (10, 4) in $p + q$ übergeht, so daß (10, 5) durch $p + q = 2$ zu ersetzen ist. Bezüglich der Diracschen Gleichung und des Vorzeichens von ω^2 gilt aber dasselbe wie oben.

Wenn wir die Ergebnisse in einer (p, q)-Ebene (vgl. Fig. 2) graphisch darstellen, können wir zusammenfassend sagen: Die Theorie von Veblen und Hoffmann wird dargestellt durch den Punkt (1,1); die Theorie von Einstein und Mayer durch die Gerade $p = 0$ bzw. den Punkt (0,2); unsere Theorie durch den Punkt (2,4). Die Punkte der Geraden $q = 0$ und der Hyperbel $q^2 - 2pq + 2p = 0$ liefern keine Feldgleichungen und kommen somit überhaupt nicht in Betracht. Der Bildpunkt der Theorie muß auf der Geraden $q = 2$ (Impulsenergiepunkt) und $p = 2q$ (Diracsche Gleichung) und im Innern der Hyperbel ($\omega^2 > 0$) liegen. Das sind aber genau die Bedingungen, denen unsere Theorie genügt.

Über Schwankungsmessungen der Ultrastrahlung.

Von **W. Messerschmidt** in Halle a. d. S.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 16. August 1932.)

I. Durch meteorologische Einflüsse bedingte Schwankungen der Ultrastrahlung: Für verschiedene Bleiabsorptionen werden die Luftdruckkoeffizienten angegeben (6926 Registrierstunden). — Die Intensitäten der weichen Streustrahlung der Atmosphäre, beobachtet mit teilweise geöffnetem Bleipanzer, folgen der Temperatur der Außenluft und zeigen deshalb eine sonnenzeitliche Periode, die auch bei schräger und horizontaler Einstrahlung bestehen bleibt (11321 Registrierstunden). — Eine Sternzeitperiode kann nicht gefunden werden. — Ein direkter thermischer Einfluß auf die Ionisation ist vorhanden; durch ihn werden aber die Schwankungsuntersuchungen wegen der geschützten Aufstellung der Apparatur nicht beeinträchtigt (1400 Registrierstunden). — Da sich sämtliche Schwankungen der Ultrastrahlung im Meeresniveau durch meteorologische Einflüsse erklären lassen, kann die Intensität der primären Ultrastrahlung als konstant angesehen werden.

II. Durch den Ionisationsvorgang bedingte Schwankungen der Ultrastrahlung: Nach Reduktion der Meßwerte mit den gewonnenen Korrekturfaktoren bleibt eine statistische Schwankung bestehen, die durch den Ionisationsvorgang selbst verursacht wird. In diesem Zusammenhang werden die Fragen der spezifischen Ionisation der Ultrastrahlung besprochen. — Im Zwischenraum von mehreren Stunden treten Effekte mit extrem hohen Ionenmengen (sogenannte Stöße) auf.

Einführung.

Die im Meeresniveau gemessene Intensität der Ultrastrahlung ist Schwankungen unterworfen. Diese Schwankungen lassen sich von vornherein in zwei Gruppen teilen. Die erste Gruppe ist durch die Veränderungen der Atmosphäre durch meteorologische Einflüsse bedingt, während die zweite Gruppe die statistische Schwankung der einzelnen Meßwerte umfaßt, die durch die Natur der Strahlung beim Ionisationsvorgang selbst verursacht wird. Die Größe der Schwankungen liegt meist innerhalb weniger Prozente, so daß die Genauigkeit der verwandten Meßanordnung größer sein muß. Zu den Untersuchungen wurde die im Halleschen Institut entwickelte Strahlungsapparatur benutzt. Zwei gleiche Ionisationskammern mit eingebautem Schutznetz (Meßvolumen 24,5 Liter) sind mit Kohlensäure von 26 Atm. Druck gefüllt. Die auftretenden Ladungen werden mit einer automatischen Kompensationsanordnung bis auf etwa 98 bis 99% ausgeglichen. Die restliche Ladung kann nun genau ausgemessen werden, so daß die einzelnen Meßwerte für eine Stunde eine Genauigkeit von $\pm$ 0,1% besitzen. Die ausführliche Apparaturbeschreibung sowie verschiedene

Schwankungsuntersuchungen sind bereits veröffentlicht[1]). Die vorliegende Arbeit stellt als Fortsetzung der laufenden Registrierungen einen zusammenfassenden Bericht über die Messungen mit der kompensierten und einer unkompensierten Apparatur aus den Jahren 1931 und 1932[2]) mit insgesamt 20126 Registrierstunden dar.

1. Durch meteorologische Einflüsse bedingte Schwankungen der Ultrastrahlung.

1. Der Barometereffekt. Die Änderungen des Luftdrucks rufen Schwankungen in der beobachteten Intensität der Ultrastrahlung hervor. Dieser

[1]) Bisherige Arbeiten: G. Hoffmann u. W. S. Pforte, Phys. ZS. **31**, 347, 1930; W. S. Pforte, ZS. f. Phys. **65**, 92, 1930; G. Hoffmann, ebenda **69**, 703, 1931; W. S. Pforte, ebenda **72**, 511, 1931; W. Messerschmidt u. W. S. Pforte, ebenda **73**, 677, 1932; W. Messerschmidt, ebenda **74**, 187, 1932; W. Messerschmidt, Phys. ZS. **33**, 233, 1932.

[2]) Die vorliegende Arbeit fußt auf folgendem Material:

Kammer A:	Jan.—Febr. 1931, allseitig 10 cm Pb	813	Stunden
„ B:	Jan.—Juni 1931, allseitig 10 cm Pb	2923	„
„ A:	April—Juli 1931, seitlich 10 cm Pb, Öffnung 10% H	1880	„
„ B:	Juli 1931, seitlich 10 cm Pb, Öffnung 10% H	467	„
„ A:	August 1931, seitlich 10 cm Pb, Öffnung 20% H	749	„
„ B:	August 1931, seitlich 10 cm Pb, Öffnung 2% H	745	„
„ A+B:	September—November 1931, seitlich 10 cm Pb, Öffnung 10% H . . .	1287	„
„ A+B:	September—November 1931, seitlich 10 cm Pb, Öffnung 5 mm Pb . .	413	„
„ A+B:	September—November 1931, seitlich 10 cm Pb, Öffnung 15 mm Pb . .	445	„
„ A+B:	September—November 1931, seitlich 10 cm Pb, Öffnung 30 mm Pb . .	421	„
„ A:	Dezember 1931, seitlich 10 cm Pb, Öffnung 5,5% H	406	„
„ B:	Dezember 1931—Februar 1932, allseitig 20 cm Pb	2103	„
„ A+B:	Februar—März 1932, Einfluß der Meßraumtemperatur	1400	„
„ B:	Oktober 1930, seitlich 10 cm Pb, Öffnung 7% H	637	„
„ A+B:	April—Mai 1932, verschiedene Netzspannungen	900	„
„ A:	April—Mai 1932, Untersuchung der Umgebungsstrahlung	666	„
„ Turm	April—Oktober 1931, weiche horizontale Stranlung	3871	„
	zusammen	20126	Registrierstunden

Vorgang wird als Barometereffekt bezeichnet, der bereits in vielen Arbeiten[1]) ausführlich besprochen ist. Die Ansicht von Kolhörster und Tuwim (l. c.), daß es sich hierbei um einen reinen Absorptionsprozeß durch die Atmosphäre handelt, fand volle Bestätigung. Als Größe des Barometereffektes wird

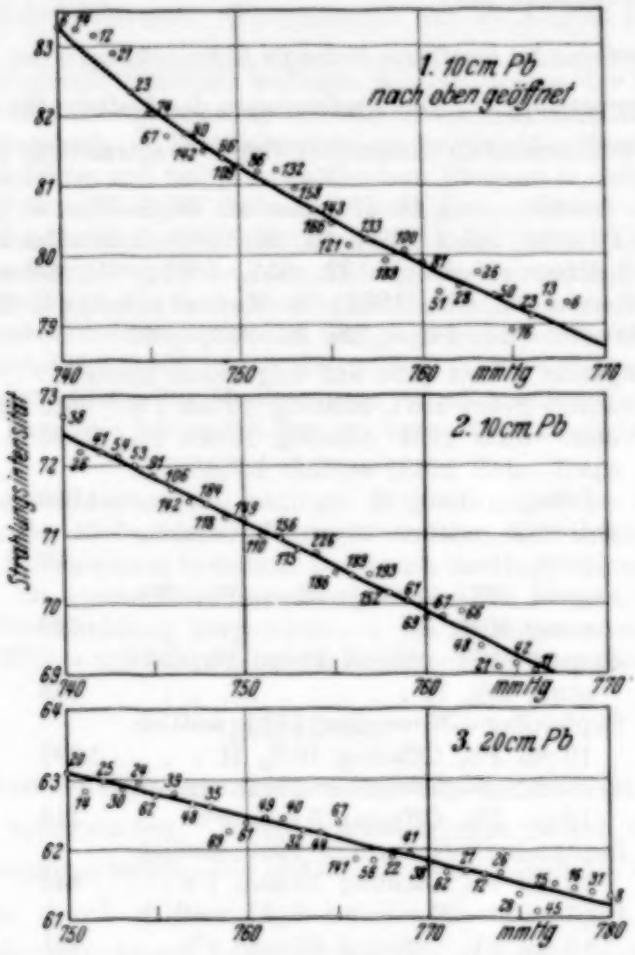


Fig. 1.
Barometereffekt bei verschiedenen Filterungen.
1. Kammer A, seitlich 10 cm Pb, oben offen, April bis November 1931.
2. „ B, allseitig 10 cm Pb, Januar bis Juni 1931.
3. „ B, allseitig 20 cm Pb, November 1931 bis Februar 1932.

immer die prozentuale Änderung der Strahlungsintensität (abzüglich des Restwertes) für eine Luftdruckdifferenz von 1 cm Hg angegeben. Der

[1]) L. Myssowski u. L. Tuwim, ZS. f. Phys. **39**, 146, 1926; G. Hoffmann u. F. Lindholm, Gerlands Beitr. z. Geophys. **20**, 12, 1928; F. Lindholm, ebenda **22**, 141, 1929; **26**, 416, 1930; W. Kaufmann, ZS. f. Phys. **59**, 573, 1930; E. Steinke, ebenda **64**, 48, 1930; W. Kolhörster u. L. Tuwim, Ergebnisse der kosmischen Physik **1**, 87, 1931; W. Messerschmidt u. W. S. Pforte, ZS. f. Phys. **79**, 677, 1932.

Restwert für die Apparatur war von W. S. Pforte (l. c.) im Bergwerk genau bestimmt worden. In Fig. 1 sind die Luftdruck-Strahlungsdiagramme gezeichnet, die unter verschiedenen Filterungsbedingungen gemessen wurden, während Tabelle 1 die berechneten Luftdruckkoeffizienten enthält.

Tabelle 1.

Kammer A, seitlich 10 cm Pb, oben offen	LK = — 1,92 %/cm Hg
„ B, allseitig 10 cm Pb	LK = — 1,84 %/cm Hg
„ B, allseitig 20 cm Pb	LK = — 1,04 %/cm Hg

Der Luftdruckkoeffizient ist um so kleiner, je härter die Strahlung durch die entsprechende Filterung geworden ist. Bei allseitig abgeschirmter Kammer zeigten die Luftdruckkoeffizienten eine recht gute Konstanz in Zeiträumen von je vier Wochen[1]). Nur bei schnellen Luftdruckänderungen war eine charakteristische Abweichung vom mittleren Barometereffekt vorhanden. Bei geöffnetem Panzer ist eine Summation über größere Zeitabschnitte nötig, um andere meteorologische Störungen auszuschalten.

Die Messungen mit dem 10 und 20 cm starken Bleipanzer sind geeignet, den mittleren Absorptionskoeffizienten μ der Strahlung nach einer Filterung durch 15 cm Pb und durch die Atmosphäre mit einem Druck von 750 mm Hg (mittlerer Barometerstand in Halle) zu ermitteln. Es ist

$$\frac{J_{10\text{ cm Pb}}}{J_{20\text{ cm Pb}}} = e^{-\mu (d_1 - d_2)},$$

woraus sich $\mu = 8{,}5 \cdot 10^{-4}\,\text{cm}^{-1}\,\text{g}^{-1}$ berechnet. Diese Bestimmung von μ ist nur bei gleichem Panzermaterial möglich. Die Zunahme der Strahlungsintensität bei der Verkleinerung der Bleidicke von 20 auf 10 cm beträgt etwa 12 %, während beim Öffnen des 10 cm starken Filters in einem Winkelbereich von $^1/_{10}$ der Halbkugel die Strahlung um etwa 15 % anwächst. Dieser wider Erwarten große Anstieg bei geöffnetem Panzer ist nur durch die anderen Übergangsbedingungen[2]) zu erklären (zuerst Blei-Ionisationskammer, dann Luft-Ionisationskammer).

2. *Die tägliche Periode.* Die eben erwähnte zusätzliche Strahlung führt Schwankungen aus, die bei der gefilterten Strahlung gar nicht oder nur in geringem Ausmaß vorhanden sind. Diese Schwankungen lassen sich nicht durch den Gehalt an Radiumemanation der Atmosphäre erklären, da die gemessenen Emanationsmengen bei weitem dafür nicht ausreichen.

[1]) W. Messerschmidt u. W. S. Pforte, l. c.

[2]) G. Hoffmann, Ann. d. Phys. **82**, 413, 1927; H. Schindler, ZS. f. Phys. **72**, 625, 1931.

Diese Frage wird noch in besonderer Arbeit besprochen[1]). Die Strahlung folgt vielmehr der Temperatur der Außenluft. Die Wärme der Atmosphäre hat in Erdnähe kurz vor Sonnenaufgang ihr Minimum, am Nachmittag gegen 15 Uhr das Maximum. Diesen täglichen Gang hält auch die ungefilterte Strahlung ein. Die sonnenzeitliche Periode ist bereits von G. Hoffmann und F. Lindholm bei ihren Messungen auf Muottas Muraigl[2]) gefunden und von F. Lindholm durch Versuche in Stockholm[3]) bestätigt worden. Kürzlich hat auch A. Corlin nach Messungen in Abisko[4]) die gleiche Kurvenform erhalten. Den direkten Zusammenhang zwischen ungefilterter Strahlung und Temperatur der Atmosphäre hat G. Hoffmann[5]) erkannt und an Hand einiger Meßreihen aus dem Jahre 1930 an Tagen mit verschieden großer Temperaturschwankung nachgewiesen. In Fig. 2 sind Einzelmessungen aus dem August 1931 zusammengestellt, in denen die Korrelation zwischen Temperatur und Strahlung unverkennbar ist. Kammer A zeigt auch die Abhängigkeit vom Luftdruck gut, die bei der Kammer B wegen der schrägen Aufstellung nicht in dem Maße zum Ausdruck kommt. Im weiteren Verlauf der Messungen stellte es sich heraus, daß die Größe der Mehreinstrahlung und der Schwankung beim Öffnen

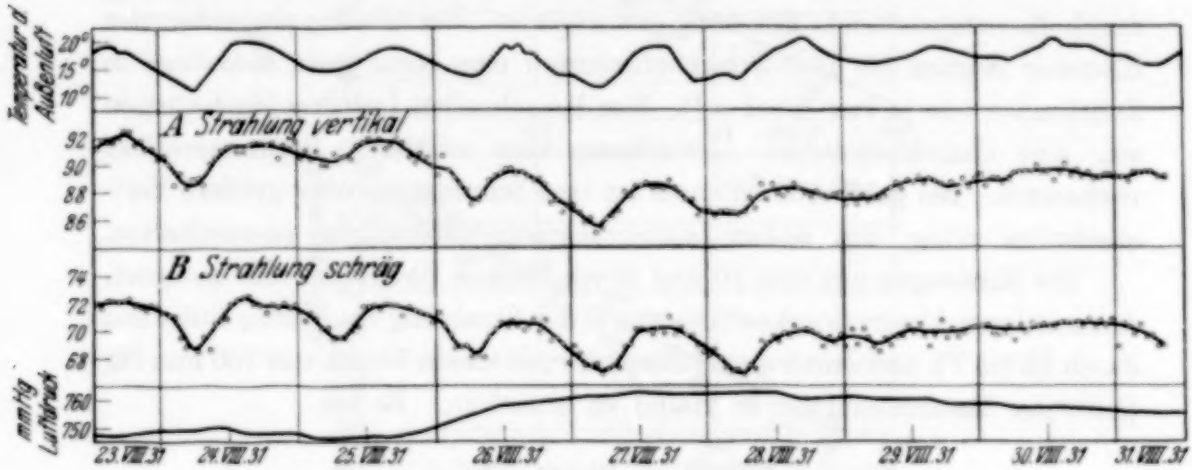


Fig. 2.

Einzelmessungen der ungefilterten Strahlung in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Luftdruck der Atmosphäre.
Kammer A liegend, seitlich 10 cm Pb, Öffnungswinkel 20 % H (H = Halbkugel).
Kammer B schräg gestellt unter einem Erhebungswinkel von 55°, seitlich 10 cm Pb, Öffnungswinkel 2 % H.

[1]) Vorbericht: W. Messerschmidt, Phys. ZS. **32**, 548, 1931.
[2]) G. Hoffmann u. F. Lindholm, l. c.
[3]) F. Lindholm, Ark. f. Mat., Astron. och Fys. **23**, No. 4. Stockholm 1932.
[4]) A. Corlin, Lund Observatory Circular 1932, S. 124, Fig. 4.
[5]) G. Hoffmann, ZS. f. Phys. **69**, 703, 1931.

des Bleipanzers sehr von der Aufstellung der Kammer abhängig ist. Schon die Kammern A und B haben in vollständig gleicher Lage und Bleiabschirmung mittlere Amplituden am Nachmittag, die sich wie 1 : 2 ver-

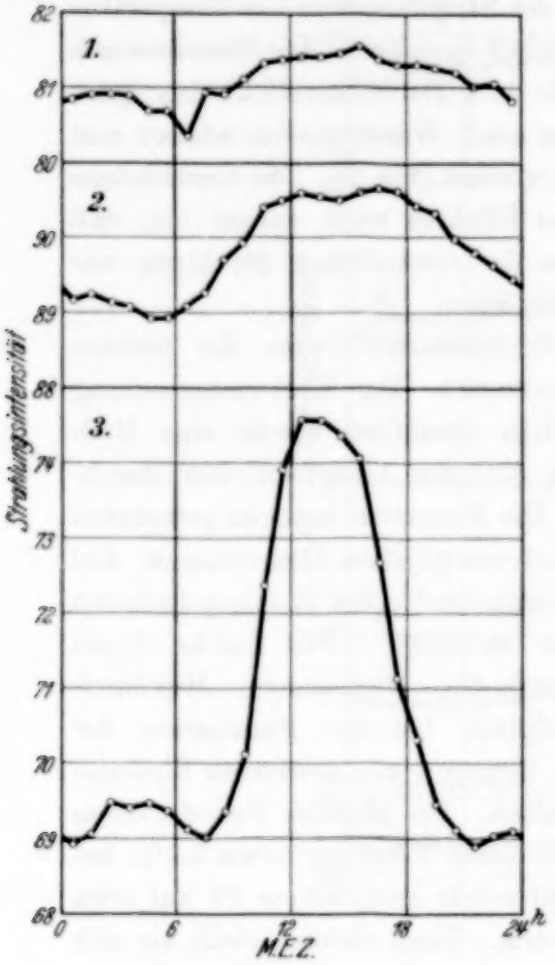


Fig. 3.
Ungefilterte Strahlung, Kammer A.
1. liegend, April—Juli 1931, 1880 Stunden, Öffnungswinkel 10 % H, Temperaturschwankung (TS) 8°, Minimum 14°, Maximum 22°. (Mittelwerte.)
2. liegend, August 1931, 749 Stunden, 20 % H, TS = 7°, Minimum 16°, Maximum 23°. 3. stehend, Dezember 1931, 406 Stunden, 5,5 % H, TS = 2°, Minimum 2,7°, Maximum 4,7°.

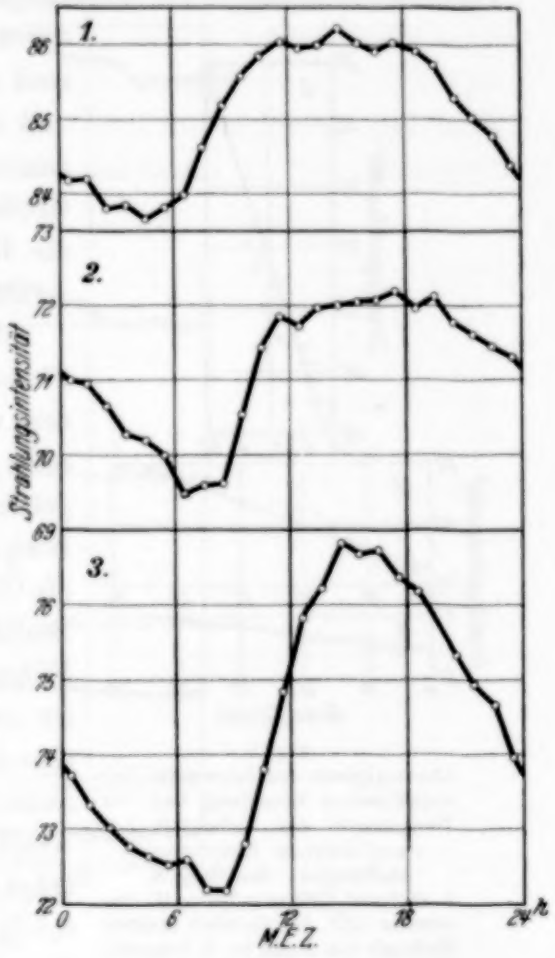


Fig. 4.
Ungefilterte Strahlung, Kammer B.
1. liegend, Juli 1931, 467 Stunden, 10 % H, TS = 7,4°, Minimum 17,5°, Maximum 24,9°.
2. schräg, August 1931, 745 Stunden, 2 % H, TS = 7°, Minimum 16,2°, Maximum 23,2°.
3. stehend, Oktober 1930, 637 Stunden, 7 % H, TS = 5,3°, Minimum 7,0°, Maximum 12,3°. (Gemessen von G. Hoffmann.)

halten. Am größten werden diese Erscheinungen, wenn die Einstrahlung durch die Kappe der Ionisationskammer erfolgt. Fig. 3 und 4 zeigen den täglichen Gang der Strahlung bei verschiedenen Aufstellungen der Kammern.

Der enge Anschluß des Strahlungsverlaufs an den täglichen Gang der Temperatur bringt den notwendigen Schluß, daß diese Strahlungskompo-

nenten erst in den unteren Luftschichten, in denen die in Erdnähe beobachtete Temperaturwelle noch ohne Phasenverschiebung vorhanden ist, durch Streuung entstehen. Für die Kammer A wurde für die einzelnen Versuchsbedingungen die Abhängigkeit der Strahlung von der Temperatur der Außenluft berechnet. Die Stundenwerte sind nach dem Barometereffekt korrigiert und dann nach Wärmegraden addiert und gemittelt worden (Fig. 5). Die verschiedene Größe des Effektes weist darauf hin, daß die Härte der zusätzlichen Strahlung nur gering sein kann.

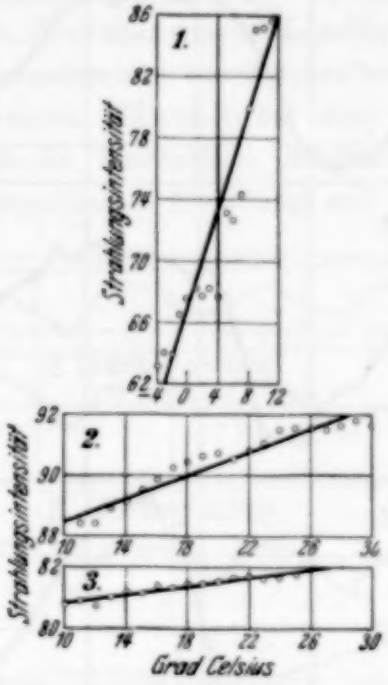


Fig. 5.
Abhängigkeit der Intensität der ungefilterten Strahlung von der Temperatur der Außenluft bei verschiedenen Kammeraufstellungen. Kammer A.
1. stehend, Öffnung 5,5 % H, Dezember 1931, 406 Stunden (halber Maßstab von 2 und 3). 2. liegend, Öffnung 20 % H, August 1931, 749 Stunden. 3. liegend, Öffnung 10 % H, Mai 1931, 522 Stunden.

3. Absorptionsmessungen der weichen Streukomponenten. Zur Härteuntersuchung der weichen Strahlung wurde eine Meßreihe mit geringen Absorberdicken durchgeführt. Die Kammern lagen in getrennten Bleipanzern von gleichen Abmessungen. Auf die Öffnungen von $^1/_{10}$ der Halbkugel wurden Bleibleche aufgelegt. Die Stärke dieses Filters wurde täglich verändert. Hierdurch ist es möglich, bei der Summation der einzelnen Gruppen alle störenden Einflüsse auszuschalten. Die tägliche Periode, deren Amplitude ohne Filterung etwa 1,4% beträgt, geht schon nach 0,5 cm Pb auf etwa 0,5% zurück. Diese Größe behält sie mit den Filtern von 1,5 und 3 cm Pb annähernd bei, um bei allseitiger Abschirmung durch 10 cm Pb nur noch 0,25% auszumachen und nach einer Schicht von 20 cm Pb vollständig zu verschwinden (Fig. 6).

Dieses Ergebnis ist insofern von Wichtigkeit, weil dadurch die Deutung der sonnenzeitlichen Periode von Hess[1]) als eine primäre solare Strahlungskomponente endgültig widerlegt ist. Bereits in einer kurzen Mitteilung konnte der Verfasser zeigen[2]), daß die täglichen Schwankungen der mit 10 cm Pb gefilterten Strahlung durch die Änderungen der Außenluft-

[1]) V. F. Hess, Die Naturwissensch. **18**, 1094, 1930; V. F. Hess u. W. S. Pforte, ZS. f. Phys. **71**, 171, 1931.
[2]) W. Messerschmidt, Phys. ZS. **33**, 233, 1932.

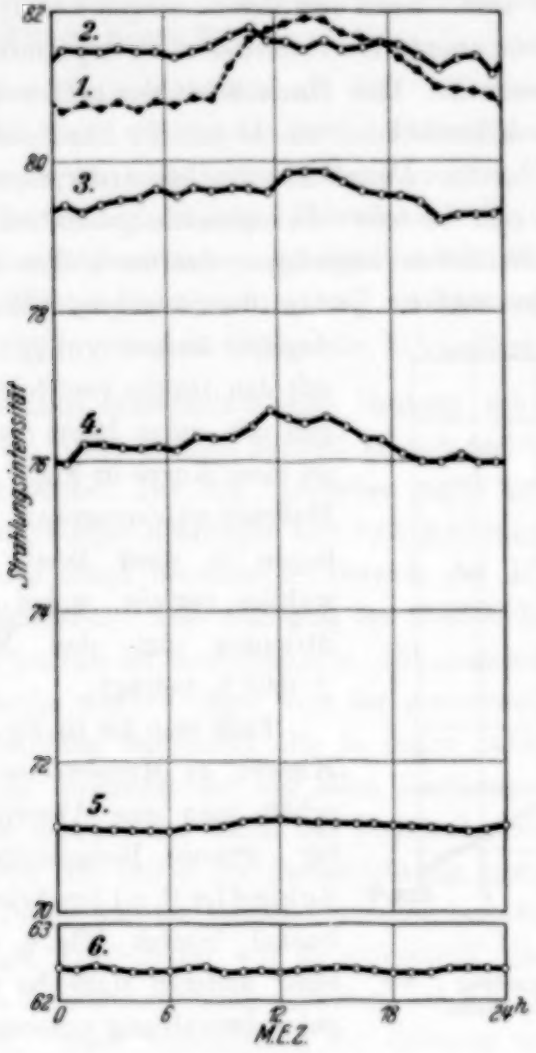


Fig. 6.

Absorptionsmessungen.

1. Kammer A + B, seitlich 10 cm Pb, Öffnung 10 % H, 1287 Stunden.
2. „ A + B, „ 10 „ „ über Öffnung 0,5 cm Pb, 413 Stunden.
3. „ A + B, „ 10 „ „ „ „ 1,5 „ „ 445 „
4. „ A + B, „ 10 „ „ „ „ 3,0 „ „ 421 „
5. „ B, allseitig 10 cm Pb, 2923 Stunden.
6. „ B, „ 20 „ „ 2103 „

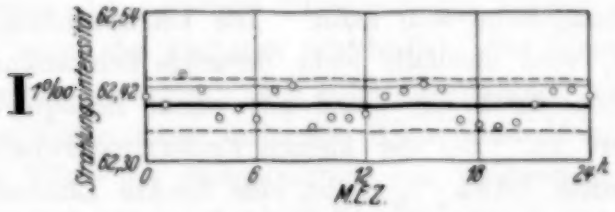


Fig. 7.

Täglicher Gang der Strahlung bei einer Filterung durch 20 cm Pb (2103 Stunden).

temperatur bedingt sind. Nach den Berechnungen von Hess und Pforte sollte die solare Komponente einen mittleren Absorptionskoeffizienten von $5 \cdot 10^{-4}\,cm^{-1}\,g^{-1}$ besitzen. Ihre Härte wäre also größer als die bei einer durchschnittlichen Filterdicke von 15 cm Pb beobachtete Strahlung ($\mu = 8{,}9 \cdot 10^{-4}\,cm^{-1}\,g^{-1}$). Danach müßte bei Absorptionsmessungen mit stärkerer Filterung sich die solare Komponente prozentual zur gemessenen Intensität immer deutlicher ausprägen, was nach den Versuchen nicht eingetreten ist. Der tägliche Verlauf der Strahlung hinter 20 cm Pb ist dagegen äußerst ruhig. Zum Vergleich mit den bereits veröffentlichten Messungen mit einem 10 cm starken Bleipanzer ist diese Kurve in Fig. 7 in vergrößertem Maßstab wiedergegeben. Die Meßpunkte liegen in einer Breite von $\pm 0{,}06\,\%$ wahllos verteilt, wobei die statistische Streuung um den Mittelwert nur $\pm 0{,}04\,\%$ beträgt.

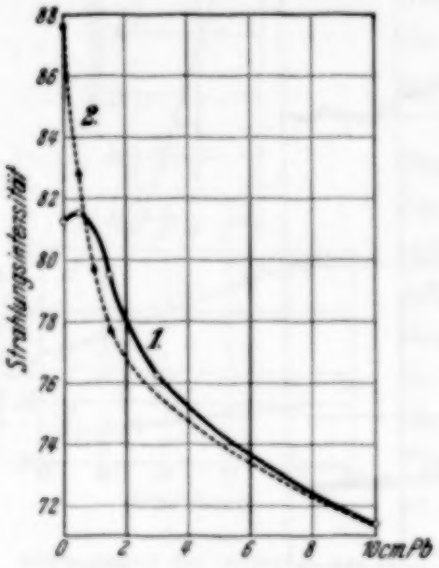


Fig. 8.
Absorption der Streustrahlung 1. der Atmosphäre, 2. der Wand.

Faßt man die in Fig. 6 gezeichneten Kurven zu Mittelwerten zusammen, so erhält man eine Absorptionskurve, die für dünne Bleischichten den von Schindler (l. c.) beschriebenen Anfangsbuckel besitzt (Fig. 8, Kurve 1). In einer anderen Meßreihe wurde die Umgebungsstrahlung untersucht. Die Ionisationskammer war allseitig mit 10 cm Pb abgeschirmt, nur nach einer Zimmerwand war der Panzer geöffnet. Diese Öffnung wurde mit Bleiblechen von verschiedenen Stärken verschlossen. Man konnte also wie bei den vorhergehenden Versuchen eine Absorptionskurve der Wandstrahlung aufnehmen. Aus der Größe der auftretenden Intensitätsschwankungen — vor allem bei ungefilterter Wandstrahlung — ging klar hervor, daß die Radioaktivität des Mauerwerks nicht ausschlaggebend sein kann. Die Ultrastrahlung, die die Mauer durchdringt, wird ebenfalls nicht derartige Schwankungen ausführen, da sie schon durch die Wand mit einem Bleiäquivalent von etwa 10 cm gefiltert ist. Bei der kleinen Entfernung zwischen Wand und Ionisationskammer (etwa $^3/_4$ m) ist eine direkte Einstrahlung aus der Atmosphäre nicht möglich. Die zusätzliche Strahlung muß also zu einem großen Teil aus der in der Mauer gestreuten Ultrastrahlung be-

stehen. Die Absorptionskurve verläuft am Anfang sehr steil und zeigt keinen Buckel (Fig. 8, Kurve 2).

Die schnellere Intensitätsabnahme läßt erkennen, daß die Streustrahlung von der Wand weicher als die der Atmosphäre ist. Während bei der Streuung in der Atmosphäre durch die Versuchsanordnung im wesentlichen nur Sekundärstrahlen beobachtet werden, die in gleicher Richtung wie die Primärstrahlen verlaufen, gelangt bei der Wandstrahlung die in einem stumpfen Winkel gestreute Strahlung zur Messung. Die verschiedene Streurichtung erklärt daher die Härte der Sekundärstrahlen.

Diese Messungen ermöglichen eine Deutung des Buckels der einen Absorptionskurve. Ohne Zweifel handelt es sich nicht um eine besondere Eigenschaft des Bleies. Bei den Versuchen lagen die Kammern ähnlich wie bei den Königsberger Messungen von Schindler in Bleipanzern, deren hohe Seitenwände einen bestimmten Bereich der Himmelshalbkugel in Zenitnähe ausblendeten. Das Auflegen der Bleibleche erfolgte in einem Abstand von 45 cm von der Kammermitte. Die oben auf der Panzeröffnung befindlichen Bleche wurden daher von der gesamten aus der Halbkugel kommenden Strahlung durchsetzt, die in ihnen natürlich gestreut wird. Nur so kann die Intensität der aus allen Richtungen gestreuten Ultrastrahlung größer sein als der durch das Bleiblech absorbierte Strahlungsanteil, der durch die Größe der Panzeröffnung bestimmt ist. Ein mit Ra-γ-Strahlen durchgeführter Vergleichsversuch bestätigte diese Erklärung. Ein 2 mg starkes Ra-Präparat war so aufgestellt, daß die Strahlen von der Seite her in die Panzeröffnung eintreten, die Kammer selbst aber nicht treffen konnten. Nach Verschließen der Öffnung mit 5 mm Pb wurde eine größere Ionisation gemessen, die nur von einer Streuung der γ-Strahlen im Blei herrühren kann. Die Vermutung Schindlers (l. c.) besteht nach diesen Ergebnissen auch mit Recht, daß die Buckel nur dann auftreten, solange die Sekundärstrahlen aus der Atmosphäre noch nicht restlos absorbiert sind.

4. Richtungsverteilung der weichen Streukomponenten. Die weichsten Komponenten der primären Ultrastrahlung können nur in senkrechter Richtung wegen der kleinsten Schichtdicke der Atmosphäre in die Ionisationskammer gelangen. Eine Sekundärstrahlung wird dagegen bei abnehmender Härte immer mehr den Winkel zum Primärstrahl vergrößern, wobei die Härte der Streustrahlung mit wachsendem Winkel abnimmt. Handelt es sich nun bei der täglichen Periode um eine Sekundärstrahlung, so muß sie notwendig auch in allen Richtungen vorhanden sein. Diese

Folgerung war schon für kleine Winkel durch die Messungen mit der schräg gestellten Kammer B (Fig. 2 und 4, Kurve 2) bestätigt. Versuche mit horizontaler Einstrahlung brachten das gleiche Ergebnis. Hierfür war eine unkompensierte Apparatur auf dem Umgang des Institutsturmes (30 m über dem Erdboden) aufgestellt. Als Ionisationskammer diente ein Messinggefäß von 30 Liter Inhalt (Wandstärke 3 mm, Meßraum 16 Liter, Füllung Kohlensäure von Normaldruck), das früher Steinke[1]) zu Messungen ver-

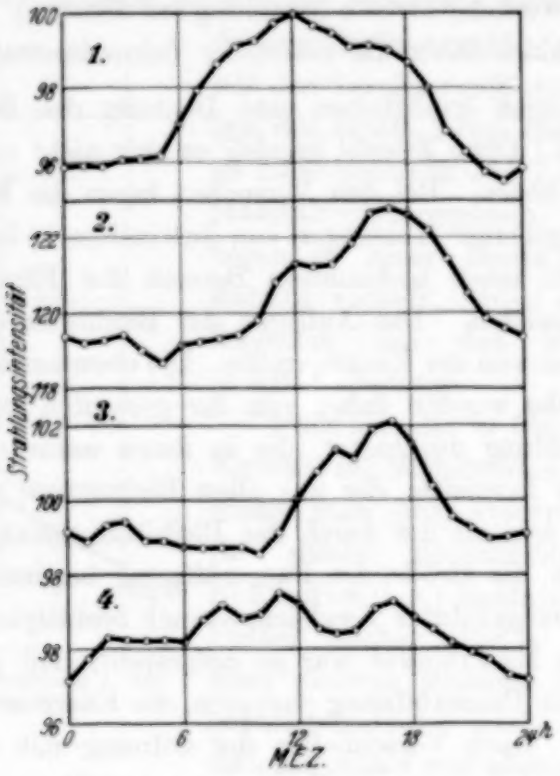


Fig. 9.

Tägliche Periode der ungefilterten Strahlung bei verschiedenen Einstrahlrichtungen (gemessen mit der unkompensierten Apparatur) April bis Oktober 1931.

1. Vertikale Einstrahlung, 9. Juni bis 20. August 1931, 1626 Stunden.
2. Horizontale Einstrahlung, 13. April bis 8. Juni 1931, 1292 „
3. „ „ von Norden her, 20. August bis 12. September 1931, 459 Stunden.
4. „ „ „ Westen „ 23. September bis 17. Oktober 1931, 494 „

wandt hatte. Die Kammer war von unten her gegen Bodenstrahlung mit 10 cm Pb abgeschirmt. Der Auffänger stand mit einem vereinfachten Duantenelektrometer[2]) im Innern des Turmes in Verbindung. Die Zuführung war durch ein etwa 60 cm langes und 3 cm starkes Eisenrohr

[1]) E. Steinke, ZS. f. Phys. **42**, 575, 1927.

[2]) G. Hoffmann u. W. S. Pforte, Phys. ZS. **31**, 822, 1930; K. Engel u. W. S. Pforte, Phys. ZS. **32**, 81, 1931.

elektrostatisch geschützt. Für gute Trocknung der Bernsteinisolatoren sorgten Dichtungen des Rohres an Kammer und Elektrometer, sowie ein angesetztes Gefäß mit Chlorcalcium. Die im Freien stehende Ionisationskammer trug zum Schutz gegen die Witterung eine Segeltuchhülle. Eine Anodenbatterie von 150 Volt lieferte die Hilfsspannungen. Eine Schaltuhr bediente den elektromagnetischen Erdschlüssel des Elektrometers, der stündlich die aufgetretenen Ladungen ableitete. Die Registrierung der Ausschläge erfolgte photographisch. Die Weglänge des Lichtzeigers betrug in einer Stunde etwa 15 cm, so daß die Auswertung eine Meßgenauigkeit von etwa $\pm 1\%$ für den Einzelwert zuließ. Da die Apparatur nicht die Zuverlässigkeit der kompensierten erreichte, wurden die Meßreihen nur zu Mittelwertsbildungen verwandt. Zur Auswertung kamen 3871 Registrierstunden. Fig. 9 zeigt die Ergebnisse[1]). Auch bei der Panzeröffnung in der horizontalen Richtung bleibt der tägliche Gang der Strahlung erhalten. Eine Ausnahme tritt nur für die Einstrahlung von Westen her ein; hierüber lassen sich aber wegen des geringen Materials (21 Tage) keine Aussagen machen.

5. Die direkte thermische Apparaturbeeinflussung. Die Temperatur des Füllgases in einer Ionisationskammer beeinflußt den Sättigungsgrad des Ionisationsstromes. Den Anlaß zu diesen Untersuchungen gab eine Arbeit von Bennett, Stearns und Compton[2]). Sie beschrieben Messungen mit einer Druckionisationskammer im Freien, bei denen der Gang des Ionisationsstromes für Ra-γ-Strahlen wie für Ultrastrahlung den täglichen Änderungen der Lufttemperatur — bei der ungeschützten Kammeraufstellung natürlich auch der Apparaturtemperatur — folgten. Sie schlossen daraus, daß die tägliche Periode auf die direkte thermische Beeinflussung der Kammer zurückzuführen ist[3]).

---

[1]) Ein direkter Einfluß der Temperatur auf die Kammer (s. folgenden Abschnitt) ist nicht zu erkennen. Selbstverständlich war die Kammer sämtlichen Witterungseinflüssen ausgesetzt. (Das Elektrometer stand geschützt im Innern des Turmes.) Eine thermische Störung kann aber nur gering sein, da die Gasfüllung unter Normaldruck stand. Die direkten Sonnenstrahlen trafen die Kammer erst von 11 Uhr an. Diese plötzlich einsetzende Erwärmung hätte sich auf jeden Fall bemerkbar machen müssen, wenn ein derartiger Effekt vorhanden war.

[2]) R. D. Bennett, I. C. Stearns, A. H. Compton, Phys. Rev. **38**, 1566, 1931.

[3]) Durch neue Messungen (240 Stunden) fanden die genannten Autoren (Phys. Rev. **41**, 119, 1932) nach Beseitigung des direkten Temperatureinflusses die tägliche Strahlungsperiode genau wie bei den Halleschen Messungen als reellen Effekt bestätigt. Die Deutung eines kosmischen Ursprungs dieser Intensitätsänderungen dürfte nach dem Stand der Halleschen Messungen nicht mehr zulässig sein.

Für die Halleschen Messungen waren die Vorbedingungen völlig andere. Die Apparatur steht in einem nach Norden gelegenen Raum des Dachgeschosses und ist durch das etwa 3 cm starke Holzdach nach außen abgeschlossen. Die Temperatur zeigt daher gegenüber den Änderungen der Wärme der Außenluft eine gute Konstanz. Natürlich beträgt die Temperaturdifferenz zwischen Winter und Sommer etwa 15° C. Diese Störung muß aber bei den Mittelwertsbildungen für den Barometereffekt und für die sonnenzeitliche Periode sich herausheben. Anders verhält es sich dagegen mit der täglichen Temperaturschwankung. Auch im Meßraum tritt ein geringer täglicher Gang auf, der mit dem der Außenluft gleich verläuft. Im Mittel beträgt die Amplitude der Wärmewelle im Meßraum etwa 0,5°, im Maximum bei ausgesprochenem Strahlungswetter nie mehr als 2°. Hierin könnte also unter ungünstigen Umständen die sonnenzeitliche Periode ihren Ursprung haben.

Zur Klärung dieser Fragen wurde im letzten Winter eine automatische Gasheizung eingerichtet. Durch das dünne Holzdach ist eine Wärmeabgabe nach außen vorhanden, so daß nach Aufheizen über die Außenlufttemperatur ein Konstanthalten der Wärme im Meßraum gut möglich ist. Zur Heizung diente ein Gasofen; die Gaszufuhr wurde durch einen Gashahn geregelt, der elektrisch mit Hilfe eines Bimetallthermometers geschaltet wurde[1]). Auf diese Art konnte die Meßraumtemperatur über große Zeitabschnitte auf $^1/_{10}$ Grad konstant gehalten werden. Schon die ersten Meßreihen ergaben, daß die sonnenzeitlichen Schwankungen der ungefilterten Strahlung bestehen blieben. Zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten wurde nach einigen Tagen die Temperatur im Meßraum geändert. Bei der Berechnung der Mittelwerte der einzelnen Gruppen mit gleichen Wärmegraden mußten Luftdruck und Temperatur der Außenluft annähernd gleich sein. Das Ergebnis enthält Tabelle 2. Danach beträgt die Größe des Temperaturkoeffizienten für die nach oben geöffnete Kammer ungefähr 0,8%/Grad und für die mit 20 cm Pb gefilterte Strahlung etwa 0,14%/Grad.

Tabelle 2.

Meßraum-temperatur °C	Außenluft-temperatur °C	Barometer-stand mm Hg	Kammer A oben offen mA	Kammer B 20 cm Pb mA
21,9	— 0,8	763,5	72,2	63,2
18,6	1,7	755,7	69,7	63,0
14,5	0,1	762,4	68,1	62,5

[1]) G. Hoffmann, Phys. ZS. **18**, 321, 1917.

Da bei den Messungen der gefilterten Strahlung die Kammern stets allseitig in Blei eingeschlossen waren, das Blei außerdem gut ineinandergefügt, ein Durchströmen der Luft also nicht möglich war, können diese Massen von 2000 kg (10 cm Pb) bzw. 4000 kg (20 cm Pb) mit ihrer großen Wärmekapazität den kurzzeitigen Temperaturschwankungen auf keinen Fall folgen. Es bleibt einzig und allein ein direkter Einfluß der Raumtemperatur auf die Messungen der ungefilterten Strahlung bestehen, weil bei geöffnetem Panzer die Kammern weniger geschützt sind. So betrug z. B. im Dezember 1931 ohne Heizung die mittlere Amplitude der Temperaturschwankung im Meßraum etwa 0,5°, wodurch eine Strahlungsschwankung von 0,4% — ungefähr 0,3 mA — hervorgerufen wird. Dieser Wert ist aber klein gegenüber der durch die Änderungen der Außenlufttemperatur verursachten Amplitude von 5 mA. Deshalb kann auch bei der ungefilterten Strahlung der direkte Einfluß der Raumtemperatur auf die Strahlungsschwankungen unberücksichtigt bleiben.

Wie die mehrfach aufgenommenen Kurven der Druckabhängigkeit der Ionisation der Ultrastrahlung[1]) ergeben, steigt der Ionisationsstrom nicht proportional mit dem Druck an, sondern strebt bei sehr hohen Drucken einem Maximum zu. Diese Erscheinung ist die Folge der unter solchen Bedingungen mangelnden Sättigung. Der Sättigungsgrad ist um so größer, je kleiner die Ionendichte des ionisierenden Teilchens und je größer die Diffusionsgeschwindigkeit der Gasmoleküle ist. Wenn ein Gas durch Ultrastrahlung ionisiert wird, so geschieht es nur durch Korpuskularstrahlen, gleichgültig, ob die Primärstrahlung korpuskulare oder Wellennatur besitzt. Auf ihrem Wege werden die Teilchen Ionen bilden, deren Dichte mit wachsender Härte der Strahlung abnimmt. Durch Ultrastrahlung ausgelöste Elektronen würden dann eine spezifische Ionisation von etwa 40 I/cm besitzen, während z. B. ein Elektron, das die gesamte Energie eines RaC-γ-Strahles übernommen hat, 65 Ionenpaare auf 1 cm Weg in Luft von Normaldruck bilden würde[2]). Daher handelt es sich auf jeden Fall um eine Kolonnenionisation. Ist in einer Ionisationskammer eine bestimmte Gasmenge abgeschlossen, so wird sich bei Erwärmung der Druck des Gases erhöhen, womit eine Vergrößerung der Molekulargeschwindigkeit verbunden ist. Durch die schnellere Diffusion werden jetzt die Ionenpaare in den Kolonnen rascher getrennt und können dabei eher der Wiedervereinigung

[1]) G. Hoffmann u. F. Lindholm, l. c.; J. W. Broxon, Phys. Rev. **37**, 1320, 1931.

[2]) Die Angaben sind den Tabellen aus St. Meyer und E. v. Schweidler, Radioaktivität 1927, entnommen.

entgehen. Die Temperaturerhöhung fördert also die Sättigung. Die Größe des Temperaturkoeffizienten gibt weiter Aufschluß über die mittlere Ionendichte, was beim Vergleich mit dem Temperaturkoeffizienten für Ra-γ-Strahlen seine Bestätigung fand. Diese Versuche wurden im Halleschen Institut unter fast gleichen Bedingungen wie die Ultrastrahlungsmessungen durchgeführt[1]). Die Temperaturkoeffizienten betragen für

Ultrastrahlung 20 cm Pb	etwa 0,14%/Grad
Ra-γ-Strahlen	„ 0,25%/Grad
Ultrastrahlung 10 cm Pb, oben offen	„ 0,8%/Grad

Gerade der letzte Wert für die ungefilterte Ultrastrahlung zeigt, daß die zusätzliche Streustrahlung weicher als die RaC-γ-Strahlung sein muß, was ja schon aus den Absorptionsmessungen zu erkennen war.

Einen weiteren Beweis für die verschiedene Größe der Ionendichte bei gefilterter und ungefilterter Strahlung brachten Messungen mit größerer Feldstärke. Die Netzspannung wurde von 200 auf 560 Volt erhöht. Bei der ungefilterten Strahlung stieg der Ionisationsstrom um 4,7%, bei der gefilterten Strahlung dagegen nur um 2,6%. Diese Werte wurden aus je 450 Registrierstunden ermittelt.

6. Zur Sternzeitperiode. In den vorhergehenden Abschnitten konnte gezeigt werden, daß die Schwankungen der Ultrastrahlung, die im Meeresniveau beobachtet werden, sich durch meteorologische Einflüsse erklären und quantitativ erfassen lassen. Will man nun noch die Frage der Sternzeitperiode erörtern, so ist dies nach den Ergebnissen schwierig auszuführen. Hierzu müßte ein ganzes Jahr an Beobachtungsmaterial unter stets gleichen Versuchsbedingungen vorliegen, das nach allen bekannten Einflüssen hin korrigiert und dann nach Sternzeit geordnet werden müßte. Ohne diese Korrektionen können leicht Fehlschlüsse eintreten. Z. B. hat die sonnenzeitliche Periode im Sommer eine größere Schwankung als im Winter, was sich bei einer Addition nach Sternzeit als kleines Maximum äußern würde. Der bereits durchgeführte Versuch einer Zusammenstellung der Meßreihe Januar bis Juni 1931 mit einer Filterung von 10 cm Pb nach Sternzeit hatte ein negatives Ergebnis[2]). Die Kurve verläuft bedeutend ruhiger als die nach Sonnenzeit geordneten Messungen. Es kann also mit Sicherheit angenommen werden, daß in Meereshöhe eine sternzeitliche Periode nicht vorhanden ist. Es schließt natürlich nicht aus, daß vielleicht

[1]) K. Wolff, ZS. f. Phys. **75**, 570, 1932.
[2]) W. Messerschmidt, ZS. f. Phys. **74**, 190, 1932, Fig. 4.

eine kurzwellige, gegenüber der Ultrastrahlung aber an Energie ärmere Strahlung von den Fixsternen ausgeht, die wegen der leichteren Absorbierbarkeit nur in sehr großen Höhen nachweisbar ist.

Die primäre Intensität der Ultrastrahlung kann also im Meeresniveau am gleichen Beobachtungsort innerhalb der angegebenen Meßgenauigkeiten als konstant angesehen werden.

II. Durch den Ionisationsvorgang bedingte Schwankungen der Ultrastrahlung.

Nach den Arbeiten von W. S. Pforte zeigen die auf gleichen Barometerstand reduzierten Stundenwerte eine statistische Streuung, die durch den Ionisationsvorgang selbst verursacht wird[1]). Ein Ausschalten aller meteorologischen Einflüsse läßt sich nicht einwandfrei durchführen, da die erhaltenen Korrekturfaktoren selbst erst aus umfangreichen Mittelwertsbildungen gewonnen sind; schon der Barometereffekt weicht bei schnellen Luftdruckänderungen vom Mittel ab[2]). Der wahre Wert der statistischen Streuung ist demnach sicher kleiner als er sich mit den angebrachten Korrekturen berechnen läßt. Fig. 10 enthält für verschiedene Filterungsbedingungen drei solcher Verteilungskurven. Die einzelnen Meßwerte wurden mit dem mittleren Luftdruckkoeffizienten auf gleichen Barometerstand reduziert und dann nach Anzahl und Größe geordnet. Von einer Korrektion des Einflusses der Außenlufttemperatur wurde abgesehen, weil die Größe des Effektes bei der für

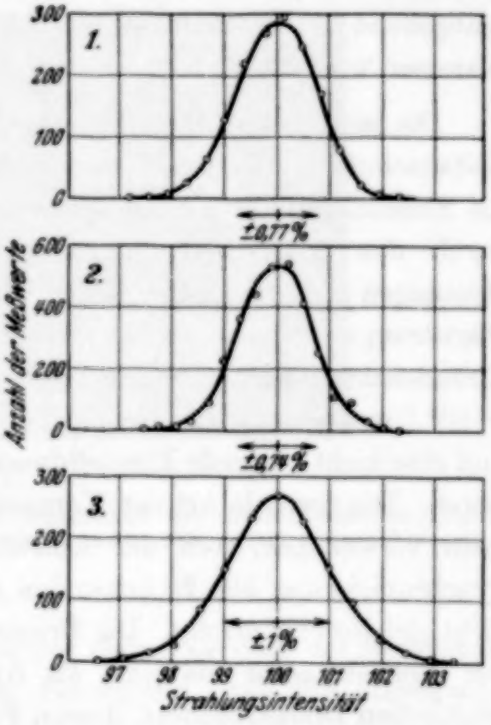


Fig. 10.
Statistische Verteilungskurven der Stundenwerte.
1. Kammer A liegend, seitlich 10 cm Pb, nach oben offen, 100 = 81,1 mA.
2. Kammer B liegend, allseitig 10 cm Pb, 100 = 71,2 mA.
3. Kammer B stehend, allseitig 20 cm Pb, 100 = 62,4 mA.

[1]) W. S. Pforte, ZS. f. Phys. **65**, 92, 1930; **72**, 511, 1931.

[2]) Schnell vorüberziehende Barometertiefs bringen Abweichungen vom mittleren Barometereffekt, was bereits an Beispielen gezeigt werden konnte (W. Messerschmidt u. W. S. Pforte, l. c.). Diese Ausnahmewerte sind in den Verteilungskurven enthalten und vergrößern die statistische Streuung. Z. B. betrug für den Monat Mai 1931, in dem sich der Luftdruck nur in dem kleinen Intervall von 744 bis 759 mm Hg bewegte, die mittlere Streuung bei liegender Kammer nur ± 0,5%.

die ungefilterte Strahlung angeführten Meßreihe verhältnismäßig klein ist. Die eingezeichneten Doppelpfeile geben die mittlere Streuung S der Messungen um den Mittelwert an. Es ist $S = \pm\sqrt{\frac{\Sigma\Delta^2}{n}}$ (Δ = Abweichung vom Mittelwert, n = Anzahl der Messungen). Die Kammern A und B haben in horizontaler Lage eine kleinere statistische Streuung als Kammer B in senkrechter Aufstellung. Dies kommt daher, daß bei liegender Kammer die Zahl der Effekte größer, die mittlere Weglänge der ionisierenden Teilchen aber kleiner wird. Die Größe des Ionisationsstromes ist natürlich die gleiche, weil dafür nur das Volumen der Kammer maßgebend ist (Verhältnis der Projektionen von stehender zu liegender Kammer wie 1 : 3,3).

Die meteorologischen Störungen erstrecken sich immer über längere Zeitabschnitte. Verkürzt man also die Beobachtungszeit, so kann man die Strahlungsintensität als konstant ansehen und die wahre Schwankung durch den Ionisationsvorgang erfassen. Zu diesem Zwecke wurden Messungen mit erhöhter Elektrometerempfindlichkeit und vergrößerter Registriergeschwindigkeit ausgeführt. Die Ladungsempfindlichkeit der Einfadenelektrometer wurde auf die höchste zulässige Grenze von $3 \cdot 10^5$ I/mm gesteigert, wobei Konstanz des Nullpunktes, lineare Skale und eine nicht zu große Einstelldauer (etwa 2 Sekunden) noch gewährleistet waren. Die normale Art der Kompensation war bei diesen Messungen nicht mehr verwendbar, weil der Antriebsmotor der Kompensationswalze zur Synchronisierung alle 20 Sekunden gebremst wird, die Kompensation also nicht gleichmäßig erfolgt. Die Bremse wurde deshalb außer Betrieb gesetzt. Der Antriebsmotor lief jetzt als Synchronmotor an dem 50periodischen städtischen Drehstromnetz, dessen Frequenzkonstanz auf lange Dauer recht gut war. Zur Kontrolle wurden während 3 Stunden die einzelnen Umlauf-

Tabelle 3.

Kammer A stehend, Panzer nach oben geöffnet	1.	Stunde	Streuung/Min.	= ± 6,6 %
	2.	„	„	= ± 6,9 %
	3.	„	„	= ± 4,7 %
	4.	„	„	= ± 4,4 %
	5.	„	„	= ± 4,5 %
	6.	„	„	= ± 4,2 %
Kammer B stehend, allseitig 20 cm Pb	1.	„	„	= ± 3,7 %
	2.	„	„	= ± 3,4 %
	3.	„	„	= ± 5,0 %
	4.	„	„	= ± 5,7 %
	5.	„	„	= ± 11,1 %
	6.	„	„	= ± 6,4 %
	7.	„	„	= ± 16,5 %

zeiten der Walze mit der Stoppuhr gemessen. Es ergab sich für eine Minute eine mittlere zeitliche Abweichung von etwa $\pm 0{,}3\,\%$, die gegenüber der etwa 15 mal größeren Schwankung des Ionisationsstromes zu vernachlässigen ist. Die Auswertung der Registrierungen (Fig. 11) erfolgte nach Minuten. Die erhaltene statistische Streuung der Ionisation ist in Tabelle 3 wiedergegeben. (Bei den zwei größten Werten in der Tabelle liegen sicher Störungen in der Meßanordnung vor, sie sollen deshalb in der weiteren Betrachtung weggelassen werden.) Danach beträgt bei stehender Ionisationskammer die statistische Streuung im Mittel 5%/Minute oder 0,6%/Stunde.

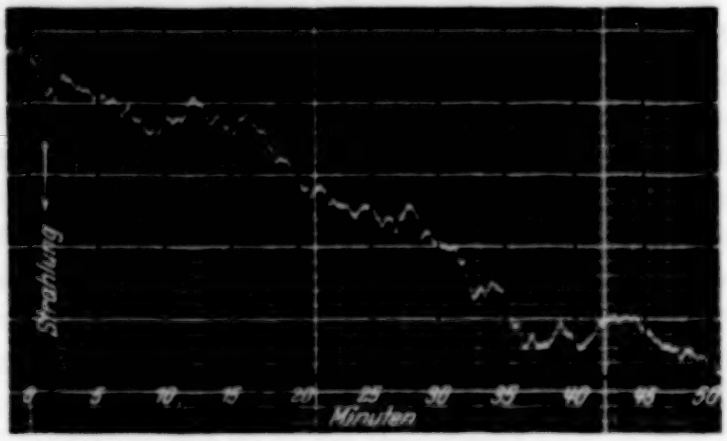


Fig. 11.
Registrierung mit vergrößerter Elektrometerempfindlichkeit und Registriergeschwindigkeit. (Gang des Elektrometerfadens ohne Kompensation 35 Skt. Min. 1 Skt. etwa 10^6 Ionen.)

Hiernach ist die Ionisationsschwankung kleiner als nach der Berechnung aus den Stundenwerten, woraus klar hervorgeht, daß die angebrachte Korrektion noch nicht ausreichend ist.

Jeder Stundenwert stellt eine Summe aus vielen Einzeleffekten dar, die wegen ihrer geringen Ionenmengen mit dieser Versuchsanordnung nicht zu beobachten sind. Werden nun in einer Stunde n derartige einzelne Ionisationen gemessen, so wird nach den Gesetzen der Fehlerfortpflanzung $S_S^2 = S_E^2/n$ sein; hierin bedeuten S_S die gemessene statistische Streuung der Stundenwerte (in %, bezogen auf den mittleren Stundenwert), S_E die durch die Verteilungsfunktion der einzelnen Ionisationsvorgänge gegebene Streuung (in %, bezogen auf die mittlere Größe des Einzeleffektes) und n die Anzahl der Ionisationsvorgänge innerhalb einer Stunde.

Für den Wert von S_E lassen sich nur überschlagsmäßig Angaben machen. Dabei soll zuerst angenommen werden, daß sämtliche ionisierende

Teilchen der Ultrastrahlung die gleiche spezifische Ionisation besitzen. Ferner sollen die Teilchen die Ionisationskammer vollständig durchlaufen und nicht im Füllgas absorbiert werden. Die letzte Voraussetzung ist sicher erfüllt, weil die Gasmenge selbst (24,5 Liter CO_2 von 26 Atm.) nur etwa 0,1% der Strahlung aufnimmt. Die Teilchen werden also entsprechend ihrer Weglänge in der Kammer eine bestimmte Anzahl von Ionenpaaren bilden. Die Weglängen und damit die Ionenmengen gehören einer Verteilungsfunktion an, die durch die geometrische Form und die Aufstellung der Ionisationskammer und durch die Richtungsverteilung der Strahlung bestimmt wird. Eine genaue Berechnung der Verteilungsfunktion scheitert, weil es experimentell nicht möglich ist, aus einer bestimmten Himmelsgegend ein Ultrastrahlenbündel auszublenden und dessen Wirkung in Abhängigkeit von der Richtung auf die Ionisationskammer auszumessen. Nimmt man eine allseitig gleichmäßig verteilte Strahlung an, so erhält man für die Halleschen Kammern als statistische Streuung der Einzeleffekte einen Wert von etwa 60%. Bei ungleicher Strahlungsverteilung wird eine Streuung von 80% sicher nicht zu hoch gewählt sein[1]).

Wie die Aufnahmen der Ultrastrahlungsteilchen mit der Wilsonschen Nebelkammer von Skobelzyn[2]) und Locher[3]) gezeigt haben, treten oft zwei und mehr Bahnen auf, die in der Kammerwand ihren Ursprung haben. Dasselbe wird auch in der Ionisationskammer geschehen. Legt man nach diesen Arbeiten eine Verteilung fest, in der 80% auf einfache, 14% auf doppelte und 6% auf dreifache Bahnen entfallen, so entsprechen ihnen Einzeleffekte mit ein-, zwei- und dreifachen Ionenmengen. Hierdurch wird die mittlere Größe der einzelnen Ionisation nur unwesentlich geändert, dagegen erhält deren Verteilungsfunktion ein anderes Aussehen, indem jetzt die Zahl der Effekte mit großen Ionenmengen wächst. Die Gruppen streuen nun um den Betrag $1\,S_E$, $2\,S_E$ und $3\,S_E$. Wie bei einem Meßergebnis, das sich aus mehreren Messungen mit verschiedener Genauigkeit zusammensetzt, wird jetzt die resultierende statistische Streuung der Einzeleffekte S_E^*

$$n S_E^{*2} = 0{,}8\, n S_E^2 + 0{,}14\, n (2\,S_E)^2 + 0{,}06\, n (3\,S_E)^2;$$

[1]) Für eine kugelförmige Ionisationskammer läßt sich S_E genau berechnen, weil in ihr keine bevorzugte Strahlrichtung vorhanden ist, die Richtungsverteilung der Strahlung also nicht zur Geltung kommt.

[2]) D. Skobelzyn, ZS. f. Phys. **54**, 686, 1929.

[3]) G. L. Locher, Phys. Rev. **39**, 883, 1932.

daraus ergibt sich

$$S_E^{*2} = 1{,}9\, S_E^2; \qquad n = \frac{1{,}9\, S_E^2}{S_S^2} \sim 33000.$$

Die in einer Stunde gebildete Ladung ist gegeben durch $L = V \cdot C$ (V = Kompensationsspannung/Stunde, C = Kapazität des Auffängers gegen das Schutznetz) mit 240 Volt · cm = $240 \cdot 7 \cdot 10^6$ I. Die berechnete mittlere Bahnlänge in der Ionisationskammer ist 22 cm groß. Die Ionenmenge pro Zentimeter Weg beträgt dann bei einem Druck von 26 Atm. Kohlensäure $2{,}2 \cdot 10^3$ I. Reduziert man diesen Wert auf Luft von Normaldruck an Hand der von G. Hoffmann[1]) gegebenen Kurve, so erhält man als mittlere spezifische Ionisation der Ultrastrahlung 110 I/cm. Bei einem Vergleich des Ergebnisses mit dem von Kolhörster und Tuwim[2]) zeigt sich eine gute Übereinstimmung, wenn man die mehrfachen Bahnen berücksichtigt, die ja das Zählrohr immer nur als einen Effekt notiert.

In der durchgeführten Berechnung ist die Bestimmung der statistischen Streuung der Einzeleffekte S_E mit großer Ungenauigkeit verknüpft. Der Betrag dieser Streuung kann sich leicht vergrößern, denn die Möglichkeit, daß auch langsame Elektronen, vielleicht sogar Protonen[3]) ausgelöst werden, ist nicht von der Hand zu weisen. Da diese Effekte eine andere spezifische Ionisation besitzen, stellen sie in der Berechnung neue Gruppen dar, durch die bei wachsender Streuung der Einzeleffekte ihre Zahl pro Stunde zunimmt. Hiermit ist aber eine Abnahme der spezifischen Ionisation der Teilchen verbunden. Es ist deshalb mit diesen Betrachtungen nicht verträglich, für die Ultrastrahlung ein besonderes Teilchen mit einer charakteristischen spezifischen Ionisation einzuführen oder ein Ansteigen der spezifischen Ionisation für extrem schnelle Elektronen anzunehmen. Es ist vielmehr durchaus möglich, daß die Ionisation hauptsächlich durch schnelle Elektronen mit einer spezifischen Ionisation von 40 I/cm bewirkt wird. Zu diesem Ergebnis war ja auch Locher (l. c.) bei seinen Untersuchungen gekommen.

---

[1]) G. Hoffmann u. F. Lindholm, l. c.

[2]) W. Kolhörster u. L. Tuwim, ZS. f. Phys. **73**, 130, 1932.

[3]) Um für die ionisierenden Teilchen eine spezifische Ionisation von 40 I/cm zu erhalten, müssen in der Berechnung etwa 5% aller Teilchen aus Protonen mit Energien, wie sie bei den Atomtrümmerprozessen beobachtet sind, bestehen. Nimmt man noch energiereichere Protonen an, die die gesamte Ionisationskammer durchqueren, dann wäre nur etwa 1‰ dazu erforderlich. Diese Angaben sind selbstverständlich sehr unsicher, da über die spezifische Ionisation extremschneller Protonen bisher nichts bekannt ist.

Neben den allgemeinen Ionisationen finden sich im Zwischenraum von einigen Stunden ionisierende Teilchen, durch die in sehr kurzer Zeit mehrere Millionen Ionen am Auffänger abgeschieden werden. Diese Stöße wurden von G. Hoffmann[1]) gefunden und neuerdings von Steinke und Schindler[2]) beschrieben. Die mittlere Ionenmenge eines Effektes beträgt etwa $4 \cdot 10^6$ I. Nach größeren Ionenmengen zeigt die zahlenmäßige Verteilung einen statistischen Abfall (Fig. 12), während nach kleineren Ionenmengen als $2 \cdot 10^6$ I die zeitliche und elektrometrische Auflösung der üblichen Registrierungen versagte. Hier konnten die oben erwähnten Registrierungen helfen, bei denen eine Beobachtung von $2 \cdot 10^5$ I noch gut möglich war. Eine Zunahme der Zahl der Stöße mit kleineren Ionenmengen war nicht vorhanden, so daß der Wert von $4 \cdot 10^6$ I für die Stöße charakteristisch ist. Die Ergebnisse stimmen vollständig mit denen von Steinke und Schindler (l. c.) überein. Zahl und Größe der Stöße wächst natürlich bei den Halleschen Messungen, weil größere Ionisationskammern Verwendung fanden.

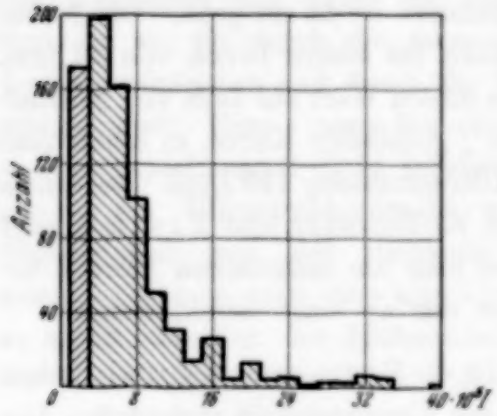


Fig. 12.
Verteilungskurve der Stöße nach Anzahl und Ionenmenge.

Tabelle 4.

Messungen von Steinke und Schindler.

Seitlich 10 cm Pb, Öffnungswinkel 10 % H	107 Stöße in	2690 Std.,	0,04 Stöße/Std.
Allseitig 10 cm Pb	185 „	„ 2690 „	0,069 „

Messungen in Halle.

Kammer A liegend, seitlich 10 cm Pb, Öffnung 10 % H	225 Stöße in	1622 Std.,	0,14 Stöße/Std.
Kammer A liegend, allseitig 10 cm Pb . .	172 „	„ 813 „	0,21 „
„ B „ „ 10 „ „ . .	630 „	„ 2923 „	0,22 „
„ B stehend, „ 20 „ „ . .	485 „	„ 2103 „	0,23 „

Die Abnahme der Zahl der Stöße bei geöffnetem Bleipanzer stützt die Ansicht von Steinke und Schindler, daß die Teilchen unbedingt dem Blei entstammen müssen. In der letzten Versuchsreihe mit einer Filterung durch 20 cm Pb wächst sogar die Zahl der Stöße noch. Da bei

[1]) G. Hoffmann u. W. S. Pforte, Phys. ZS. **31**, 347, 1930.
[2]) E. Steinke u. H. Schindler, ZS. f. Phys. **75**, 115, 1932.

senkrecht stehender Kammer die Menge der Einzeleffekte wie oben erwähnt kleiner wird, da außerdem beim Verstärken des Panzers auf 20 cm Pb ein Teil der Strahlung absorbiert wird, so bringt dieses Ergebnis den zwingenden Schluß, daß die Reichweite der Korpuskeln größer als 10 cm Pb sein muß. Die Teilchen haben umgerechnet auf Luft von Normaldruck eine spezifische Ionisation von etwa 5000 I/cm. Ein ähnlicher Wert konnte bei radioaktiven Messungen mit einer Druckkammer für α-Strahlen gefunden werden. Diese erreichen in Luft von 20 Atm. Druck unter einer mittleren Feldstärke von 70 Volt/cm eine Sättigung von 15%. Da in den Ultrastrahlungskammern fast die gleichen Versuchsbedingungen herrschen, könnte den Stößen eine spezifische Ionisation von 30000 bis 50000 I/cm zugeschrieben werden, was also der Größenordnung nach der Ionisation der α-Strahlen entspräche. Von einer Deutung der Stöße soll vorläufig abgesehen werden, da erst durch weitere Versuche entschieden werden soll, ob auch das Füllgas beim Auftreten dieser extrem hohen Ionenmengen eine Rolle spielt.

Die Messungen werden fortgesetzt.

Herrn Prof. Dr. G. Hoffmann bin ich für sein großes Interesse und die stete Förderung der Arbeit sowie für die zur Verfügung gestellten Institutsmittel zu aufrichtigem Dank verpflichtet. Herrn Privatdozent Dr. K. Stumpff in Breslau danke ich für seine Ratschläge in der Behandlung der statistischen Fragen.

Halle a. d. S., Institut für Experimentalphysik.

Quantitative Auswertung des Matteucciеffektes[1]).

Von **Hans Ostermann** und **Fritz v. Schmoller** in München.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 12. August 1932.)

Der Matteucciеffekt — EMK an den Enden eines tordierten ferromagnetischen Drahtes bei Änderung der Magnetisierung — zeigt zwei Phasen entgegengesetzten Vorzeichens auf demselben Ast der Magnetisierungskurve. Beide lassen sich als Induktion infolge Änderung der durch Torsion entstandenen Zirkularkomponente der Magnetisierung deuten. Sprung- und Drehprozesse liefern dabei entgegengesetzte Vorzeichen. Aus einer quantitativen Bestimmung an tordierten Nickeldrähten folgt eine Einstellung des Magnetisierungsvektors in die kleine Diagonale eines schubverformten Elementes.

An den Enden eines tordierten ferromagnetischen Drahtes treten bei Änderung der Magnetisierung durch ein der Drahtachse paralleles Feld elektromotorische Kräfte auf. Diese Erscheinung wurde zuerst von Matteucci[2]) im Jahre 1858 bemerkt und ist seither mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Nach der Auffassung von W. Thomson[3]) entsteht bei Torsion eine zirkulare Komponente der Magnetisierung, deren Änderung eine Induktion auf den Draht selber ergibt. Die Richtigkeit dieser Deutung wurde durch einen Versuch von Braun[4]) bewiesen. Braun beobachtete beim Tordieren eines magnetisierten Ni-Rohres eine Induktion auf einen isoliert durch das Rohr geführten Draht.

Eisen und Nickel unterscheiden sich bezüglich des Effektes dadurch, daß — bei gleichem Vorzeichen von dI/dt und gleichem Torsionssinn — die Vorzeichen der elektromotorischen Kräfte entgegengesetzt sind; und zwar sind sie derart, daß bei Eisen der Schraubungssinn der Magnetisierung der gleiche ist wie der durch die Torsion bewirkte mechanische Schraubungssinn. Bei Nickel sind mechanischer und magnetischer Schraubungssinn entgegengesetzt. Gelegentlich einer oszillographischen Untersuchung des Effektes, die der eine von uns[5]) im hiesigen Institut ausführte, zeigte sich eine Erscheinung, die von früheren Beobachtern nicht bemerkt worden war:

---

[1]) Vorläufige Mitteilung. Experimentelle Einzelheiten wird die demnächst erscheinende Dissertation von F. v. Schmoller enthalten. Vgl. auch die folgende Note: W. Schütz, Über den Induktionseffekt an den Enden eines tordierten ferromagnetischen Drahtes in Beziehung zur Theorie der Magnetisierungskurve. ZS. f. Phys. **78**, 697, 1932.

[2]) Matteucci, Ann. chim. phys. **53**, 385, 1858.

[3]) W. Thomson, Phil. Mag. **29**, 132, 1890.

[4]) Braun, Berliner Ber. 1889, S. 322.

[5]) F. v. Schmoller, vgl. oben Anm. 1.

Die an den Enden auftretende EMK hat auf verschiedenen Teilen *desselben* Astes der Magnetisierungskurve verschiedene Vorzeichen, und zwar sowohl bei Eisen als auch bei Nickel. Den *flachen* Teilen der Magnetisierungskurve kommt dabei das eine, dem *steilen* Teil das andere Vorzeichen zu. Fig. 1 und 2 sind Oszillogramme, die den Sachverhalt veranschaulichen. Die Sinuskurve in beiden Figuren ist ein Maß für den magnetisierenden Wechselstrom, das die Zuordnung zur Magnetisierungskurve vermittelt.

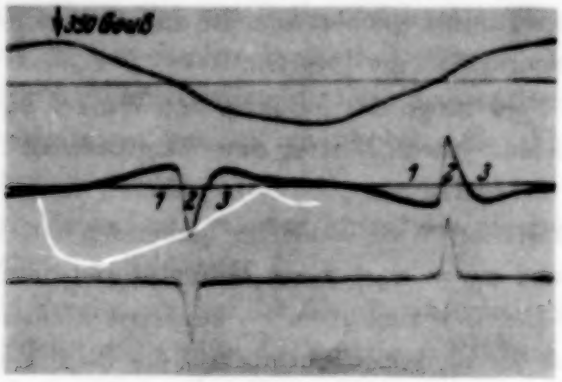


Fig. 1. (Fe, Rechtstorsion.

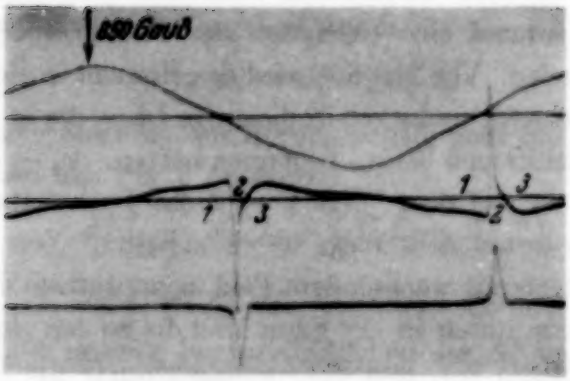


Fig. 2. (Ni) Linkstorsion.

Um eine kurze Ausdrucksweise zu haben, nennen wir den Abschnitt 2 des Effektes, der dem steilen Teil der Magnetisierungskurve zugehört, *positiv*, die Abschnitte 1 und 3, die den flachen Teilen zugehören, *negativ*. Der positive Effekt ist der in der bisherigen Literatur bekannte. Daß der negative Effekt den älteren Beobachtern entgangen ist, mag daran liegen, daß sein Integral über kleine Feldänderungen, von H gleich Null aus, kleiner ist als das des positiven Effektes und daß der letztere daher bei Beobachtung mit dem ballistischen Galvanometer überwiegt.

Deutet man den negativen Effekt gleichfalls als Induktion, so muß man annehmen, daß die Änderung der zirkularen Magnetisierung ΔI_c das Vorzeichen wechselt bei Vorgängen, bei denen die Änderung der longitudinalen Magnetisierung ΔI_l das Vorzeichen nicht wechselt. Daß diese Annahme völlig in Einklang ist mit der zur Deutung der ferromagnetischen Eigenschaften allgemein benutzten Hypothese der Dreh- und Umklappprozesse zeigt die folgende Überlegung.

Wir denken den Draht zerlegt in dünne zylindrische Schichten und betrachten ein Element einer solchen Schicht und ein in diesem enthaltenes magnetisches Elementarmoment (Fig. 3).

Ohne äußeres Feld möge das Moment den Winkel φ_0 mit der Longitudinalrichtung bilden. Sein Beitrag zur longitudinalen Remanenz ist dann $\cos \varphi_0$, zur zirkularen $\sin \varphi_0$. Wir nehmen ferner an, daß unser Moment durch Kräfte an seine Ruhelage gebunden ist, deren Potential an den Stellen φ_0 und $\varphi_{0'} = \varphi_0 + \pi$ ein Minimum hat, und das im übrigen stetig sein möge. Legen wir nun ein — zunächst kleines — Magnetfeld an, so wird sich das Moment in Richtung auf die Lage 1 hin drehen. Da einerseits das Drehmoment des Feldes bei diesem Vorgang wächst und andererseits die rücktreibende Kraft — nach unserer Voraussetzung über ihr Potential — von einer bestimmten Stelle an wieder abnehmen muß, wird das Moment einmal eine Grenzlage der Stabilität erreichen. Dies möge bei φ_1 stattfinden. Von hier aus wird das Moment in eine neue Gleichgewichtslage φ_2 springen, und zwar in diejenige Lage, die es erreicht haben würde, wenn wir den Prozeß bei $\varphi_{0'}$ begonnen hätten. $\varphi_1 - \varphi_0$ wird größer sein als $\varphi_0' - \varphi_2$, da auf dem Wege $0' \to 2$ das Drehmoment des Feldes abnimmt, während es auf dem Wege $0 \to 1$ zunahm. Von φ_2 aus nähert sich dann das Moment mit wachsendem Feld asymptotisch der Sättigungslage φ_∞. Rechts bzw. unten in der Figur sind die zu den einzelnen Phasen des Vorgangs gehörigen ΔI_l und ΔI_c aufgezeichnet, die Pfeilrichtungen geben das Vorzeichen der Induktionen an.

Um diese Überlegung auf den Matteucciеffekt anwenden zu können, müssen wir noch annehmen, daß die Torsion eine Ordnung der Elementarmomente in bezug auf eine Richtung φ_0 herstellt, die für jedes Element einer zylindrischen Schicht die gleiche ist. Im allgemeinen wird diese Ordnung keine vollkommene sein; es werden also bei gleichem Felde die verschiedenen Elementarmomente verschiedenen Drehmomenten unterworfen sein und daher auch verschieden weit von ihrer Grenzlage entfernt sein. Man wird also im allgemeinen für ein bestimmtes ΔH einen Effekt erhalten, der sich aus der Induktion von Dreh- und Umklapprozessen

zusammensetzt. Da auf dem steilen Teil der Magnetisierungskurve — nach Ausweis des Barkhauseneffektes — die Umklapprozesse sich häufen, können wir den Vorzeichenwechsel des Effektes auf die wechselnde relative Häufigkeit der Umklapprozesse im Verlauf des Magnetisierungsvorgangs zurückführen.

Besonders einfache Verhältnisse werden wir dann erwarten, wenn fast alle Momente in einem kleinen Bereich $\Delta\varphi_0$ um φ_0 enthalten sind. Diese Momente werden ihre Grenzlage nahezu gleichzeitig erreichen, und man erhält eine saubere Trennung von Dreh- und Umklapprozessen. Ein solcher Fall ist realisiert in der Rechteckschleife[1]), wie sie bei hart gezogenen Nickeldrähten durch Torsion entsteht. Wir haben deshalb zunächst eine quantitative Bestimmung von φ_0 an Proben, die eine Rechteckschleife zeigen, zu erhalten versucht.

Zwei weitere Tatsachen kommen hinzu, die die Bestimmung von φ_0 bei Rechteckschleife erleichtern:

1. Von einer Torsion ab, bei der die charakteristische Rechteckschleife ausgebildet ist, bleibt die Größe des positiven Effektes mit zunehmender Torsion praktisch ungeändert[2]). Wir schließen daraus, daß in den inneren Schichten des Drahtes die Verspannung groß genug geworden ist, um die Ordnung der Elementarmomente herzustellen.

2. Das gesuchte φ_0 ist gegeben durch

$$\operatorname{tg}\varphi_0 = \Delta_0^{0'} I_c / \Delta_0^{0'} I_l. \tag{1}$$

Direkt durch eine Messung am Sprung erhält man die Größen $\Delta_1^2 I_c$ und $\Delta_1^2 I_l$. Wie man aus Fig. 3 entnimmt, ist

$$\Delta_1^2 I_c = \Delta_0^{0'} I_c + (\Delta_0^1 I_c - \Delta_{0'}^2 I_c)$$

und

$$\Delta_1^2 I_l = \Delta_0^{0'} I_l - (\Delta_0^1 I_l - \Delta_{0'}^2 I_l).$$

Nun sind im Falle unserer Rechteckschleifen die Δ_0^1 und $\Delta_{0'}^2$ nur von der Größe 1% gegenüber den $\Delta_0^{0'}$; man kann also ihre Differenzen vernachlässigen und erhält mit genügender Annäherung:

$$\operatorname{tg}\varphi_0 = \Delta_1^2 I_c / \Delta_1^2 I_l. \tag{1'}$$

$\Delta_1^2 I_l$ wird in der gewöhnlichen Weise durch Messung der Induktion auf eine über die Probe gesteckte Spule bestimmt. Zur Bestimmung von $\Delta_1^2 I_c$

---

[1]) R. Forrer, Journ. de phys. 7, 109, 1926; F. Preisach, Ann. d. Phys. 3, 737, 1929.

[2]) Diese Sättigung tritt auch bei weichem Nickel ein und zwar bereits bei geringerer Torsion. Bei Eisen erreicht der Effekt ein Maximum, um sich dann von oben her einer Sättigung zu nähern.

muß noch der Zusammenhang zwischen der auf die Probe selbst induzierten EMK und der Elektrizitätsmenge, die durch ein an die Enden der Probe (bzw. an ein definiertes im homogenen Felde befindliches Stück) angeschlossenes Galvanometer fließt, angegeben werden.

Wir betrachten eine zylindrische Schicht vom Radius r und der Dicke dr im Innern der Probe vom Radius R und der Länge l (Fig. 4). Wir

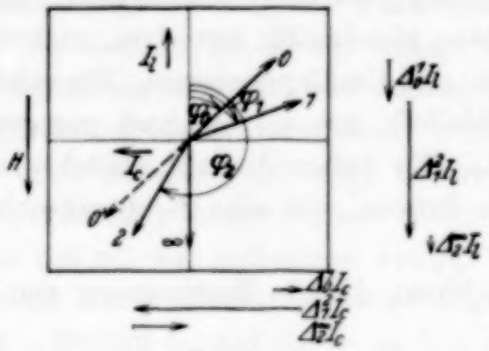


Fig. 3.

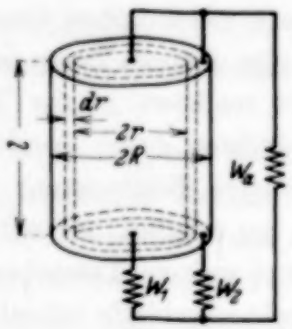


Fig. 4.

haben die Elektrizitätsmenge, die durch den äußeren Widerstand W_a fließt, zu berechnen. Die gesamte in Bewegung gesetzte Elektrizitätsmenge ist

$$q = \int_0^R dq; \quad dq = d\varepsilon / W_r, \tag{2}$$

wobei

$$W_r = W_1 + \frac{1}{1/W_a + 1/W_2} \tag{3}$$

und

$$d\varepsilon = 4\pi \Delta I_c l dr \tag{4}$$

die Induktion der Schicht auf den innerhalb gelegenen Teil der Probe ist, dessen Widerstand W_1 sei; W_2 sei der Widerstand des außerhalb der Schicht gelegenen Teiles der Probe. Das Kirchhoffsche Gesetz liefert

$$dq_a / dq_2 = W_2 / W_a, \tag{5}$$

$$dq_a + dq_2 = dq. \tag{6}$$

Aus (2) bis (6) folgt

$$dq_a = 4\pi \Delta I_c l \frac{1}{(1 + W_a/W_2)\left(W_1 + \frac{1}{1/W_a + 1/W_2}\right)} dr. \tag{7}$$

Wir führen den Widerstand der ganzen Probe, W_i, ein:

$$W_1 = \frac{R^2}{r^2} W_i; \quad W_2 = \frac{R^2}{R^2 - r^2} W_i.$$

Dann geht nach einfacher Umformung (7) über in

$$dq_a = \frac{4\pi \Delta I_c \cdot l}{W_i + W_a} \frac{r^2}{R^2} dr \tag{8}$$

und wir erhalten mit Integration über r

$$q_a = \frac{4\pi}{3} \frac{\Delta I_c l R}{W_i + W_a}; \quad \Delta I_c = q_a \frac{3(W_i + W_a)}{4\pi l R}. \tag{9}$$

Wird die Induktion auf die Spule (mit der Windungszahl n) und auf die Probe selbst jeweils mit gleichem Gesamtwiderstand im Kreis gemessen, und sind die so erhaltenen Galvanometerausschläge A_e und A_c, so hat man

$$\operatorname{tg} \varphi_0 = \frac{A_c}{A_l} \frac{3\pi n R}{l}. \tag{10}$$

Die in dieser Weise bestimmten Werte für tg φ_0 waren stets innerhalb der Meßgenauigkeit gleich 1. Wir schließen also:

Bei tordierten harten Nickeldrähten, die eine Rechteckschleife zeigen, bilden die gleichzeitig umklappenden Elementarmomente einen Winkel $\varphi_0 = 45^0$ mit der Drahtachse.

Nimmt man das eingangs über den Schraubungssinn Gesagte hinzu und beachtet, daß die Torsion eine (kleine) Schubverformung eines jeden Elementes darstellt, so kann man das Resultat auch so aussprechen:

In einem schubbeanspruchten Element stellen sich bei Nickel die Elementarmomente in die kleine Diagonale ein.

Wenn dieses Resultat richtig ist, so muß ersichtlich gelten:

$$\Delta_1^2 I_l = 2\, I_\infty \cdot \cos 45^0,$$

wobei I_∞ die absolute Sättigung von Ni ist, die nach Gumlich 500 CGS beträgt. Wir erhalten mit einer Korrektion den Wert 473; die Differenz liegt innerhalb der Fehlergrenzen. Die erwähnte Korrektion bezieht sich auf folgendes: Die Rechteckschleifen, die man bei tordierten Nickeldrähten erhält, sind niemals ideal in dem Sinne, daß wirklich *alle* Elementarmomente gleichzeitig umklappen. Für bis zum Zerreißen gereckte Proben fanden wir, daß der Beitrag zu $\Delta_1^2 I_l$, den die nach dem Hauptsprung „nachklappenden" Momente lieferten, 34 CGS betrug, während der Hauptsprung selber 640 CGS lieferte. Gemäß unserer Vorstellung über den Mechanismus des Umklappens erwarteten wir, für die nachklappenden Momente ein kleineres φ_0 zu finden. Tatsächlich ergab die Messung ein Mittel von etwa 35°. Der obige Wert 473 ist also berechnet als:

$$\tfrac{1}{2}\,(640/\cos 45^0 + 34/\cos 35^0).$$

Es sei noch erwähnt, daß sich die zum Matteuccieffekt inverse Erscheinung der Deutung einfügt, die wir oben gegeben haben: Unterwirft man eine tordierte Probe einer zirkularen Magnetisierung, so zeigt die longitudinale Komponente zwei Phasen entgegengesetzten Vorzeichens[1]), die sich gleichfalls den Dreh- und Umklapprozessen zuordnen lassen. Ferner lassen sich in diesem Zusammenhang gewisse unsymmetrische Rechteckschleifen erklären, die man bei Durchgang von Gleichstrom durch die Probe erhält.

Zum Schluß sei darauf hingewiesen, daß eine quantitative Untersuchung des negativen Effektes Aufschluß liefern kann über den Potentialverlauf der rücktreibenden Kraft, der die Elementarmomente unterworfen sind. Versuche in dieser Richtung sowie im Zusammenhang damit Versuche über die Temperaturabhängigkeit der Sprungfeldstärke bei Rechteckschleifen sind im hiesigen Institut in Angriff genommen worden.

Wir möchten nicht verfehlen, Herrn Prof. Gerlach unseren Dank auszusprechen für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für sein großes Interesse an ihrem Fortgang; den Herrn Dr. Buchner und Dr. Schütz haben wir für manche wertvolle Diskussion zu danken. Den Oszillographen verdankt das Institut der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.

München, Physikalisches Institut der Universität.

---

[1]) Den Hinweis hierauf verdanken wir Herrn Prof. Gerlach.

Über den Induktionseffekt an den Enden eines tordierten ferromagnetischen Drahtes in Beziehung zur Theorie der Magnetisierungskurve.

Von **Wilhelm Schütz** in München.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juli 1932.)

Von der Beckerschen Theorie der Magnetisierungskurve ausgehend, wird eine Erklärung für die beim Magnetisieren eines tordierten Drahtes an den Enden desselben gemessene Induktionsspannung gegeben. Dieser Induktionseffekt ist nach neueren experimentellen Untersuchungen im hiesigen Institut komplizierter, als die bisher bekannten älteren Beobachtungen erwarten ließen[1]). Er liefert in der hier vorgeschlagenen Interpretation einen bemerkenswerten Prüfstein für die physikalische Realität des Vektorschemas, das bei vorg gebener Beanspruchung des Materials der Theorie nach den Magnetisierungsvorgang in Sprung- und Drehprozesse aufgelöst darstellt. Die quantitativen Versuchsergebnisse führen auf einen Widerspruch mit der Theorie.

§ 1. Verbindet man die Enden eines tordierten Drahtes aus ferromagnetischem Material mit einem Galvanometer, so beobachtet man bei einer Änderung der longitudinalen Magnetisierung des Drahtes in einem äußeren Magnetfeld einen ballistischen Ausschlag, dessen Richtung für Eisen und Nickel verschieden ist. In einem Ni-Draht, der wie ein Rechtsgewinde tordiert ist, fließt der Induktionsstrom im äußeren Teil des Stromkreises vom Südpol zum Nordpol der Magnetitisierungsspule. Die Erscheinung ist in dieser Form und in Varianten zuerst von Matteucci[2]) und später von anderen Forschern wiederholt beobachtet und beschrieben worden. Die vorliegenden Symmetrieverhältnisse legen die von Braun experimentell bewiesene Annahme nahe, daß bei einer Magnetisierung des tordierten Drahtes in Richtung der Drahtachse eine zirkulare Magnetisierungskomponente auftritt, die durch Induktionswirkung den beobachteten ballistischen Ausschlag hervorruft.

---

[1]) Anregung zu den im folgenden mitgeteilten Überlegungen bot mir die auf Veranlassung von Herrn Prof. Gerlach in seinem Institut ausgeführte und vor dem Abschluß stehende Doktorarbeit des Herrn F. v. Schmoller, in der unter anderem auch dieser Induktionseffekt untersucht und die beschriebene Beobachtung gemacht wurde. Vgl. dazu auch die voranstehende Mitteilung von H. Ostermann u. F. v. Schmoller, ZS. f. Phys. **78**, 690, 1932.

[2]) C. Matteucci, Ann. chim. phys. (3) **53**, 385, 1858. Weitere Literatur G. Wiedemann, Elektrizität **3**, 1895. (Arbeiten von Wiedemann, Braun, Nagaoka, Zehnder.)

Diese älteren Untersuchungen sind mit irgendwelchen technischen Eisen- und Nickeldrähten ausgeführt worden, ohne daß auf einen Zusammenhang des Induktionseffektes mit der Magnetisierungskurve des Materials geachtet wurde. Mißt man jedoch die Induktion mit einem Galvanometer, dessen Schwingungsdauer klein ist gegenüber der Zeitdauer, während der man die Magnetisierung vom Zustand der Entmagnetisierung zur Sättigung kontinuierlich ändert, so löst sich der Effekt in zwei Teileffekte von verschiedener Intensität und verschiedenen Vorzeichen auf. Ostermann und v. Schmoller zeigen in der voranstehenden Mitteilung über die quantitative Auswertung des Matteucciеffektes an Hand eines Vektormodells, wie die Erscheinung auf die zur Erklärung der ferromagnetischen Eigenschaften allgemein benutzte Hypothese der Dreh- und Umklappprozesse zurückgeführt werden kann. Ihr quantitatives Ergebnis ist dieses, daß bei hinreichend stark tordierten hart gezogenen Nickeldrähten, die eine Rechteckschleife zeigen, die magnetischen Momente der Elementarbereiche einen Winkel von 45° mit der Drahtachse bilden. Die vorliegende Mitteilung befaßt sich mit der Erklärung der Erscheinung im Bilde der gegenwärtig zur Diskussion stehenden Theorie der Magnetisierungskurve.

§ 2. Die Mechanik der elastischen Körper lehrt, daß die Volumenelemente eines tordierten Drahtes eine Beanspruchung durch Zug- und Druckspannungen erfahren haben, welche mit der Entfernung der Elemente von der Drahtachse zunehmen und deren Richtungen in der Normalebene des zu dem Element gehörenden Radius unter 45° zur Drahtachse geneigt liegen. Die Größe der Spannungen ist den Schubspannungen in der Quer- und Längsrichtung äquivalent. Nach den Vorstellungen von Becker[1]) über den Magnetisierungsvorgang muß man annehmen, daß in elastisch gespanntem *Nickel*draht die Richtung leichtester Magnetisierbarkeit senkrecht zur Zugrichtung liegt. Überträgt man die an dem magneto-elastischen Verhalten gedehnter[2]) und gebogener[3]) Drähte erprobte Annahme auf den tordierten Draht, so ist zu erwarten, daß die Magnetisierungsvektoren der Elementarbereiche sich unter 45° gegen die Drahtachse geneigt in Schraubenlinien anordnen. Der Umlaufsinn der Schraube ist durch die Richtung der Druckspannungen gegeben. Dieser Gedankengang führt unmittelbar auf das von Ostermann und v. Schmoller verwendete Vektormodell und stützt das quantitative experimentelle Ergebnis über die Vorzugslage der magnetischen Momente der Elementarbereiche durch den Hinweis auf Zu-

[1]) R. Becker, ZS. f. Phys. **62**, 253, 1930.
[2]) R. Becker u. M. Kersten, ebenda **64**, 660, 1930.
[3]) M. Kersten, ebenda **71**, 553, 1931.

sammenhänge mit bekannten elastischen und magnetoelastischen Verhältnissen. Da wir im folgenden Einzelheiten der dem Vektormodell zugeschriebenen Wirkungsweise brauchen werden, soll eine kurze Beschreibung derselben hier zunächst Platz finden.

Wir betrachten die Magnetisierungsvorgänge eines Elementarbereichs an Hand der Abbildung 1. Der Magnetisierungsvektor J möge nach Sättigungsmagnetisierung im Feld $+\mathfrak{H}$ die remanente Lage $+\mathfrak{B}$ einnehmen, seine Komponenten parallel und senkrecht zum Feld sind alsdann:

$$J_l^+ = J\cos 45^0 = \tfrac{1}{2}\sqrt{2}\cdot J, \qquad J_c^+ = J\sin 45^0 = \tfrac{1}{2}\sqrt{2}\cdot J.$$

Bei kommutierter Feldrichtung tritt nach Ausweis der Magnetisierungskurve und des Barkhauseneffektes des Materials (Preisach[1]), v. Schmoller) bei einer bestimmten Feldstärke eine sprunghafte Änderung der Richtung des Magnetisierungsvektors aus dieser Lage in die Richtung $-B$ ein, mit den Komponenten

$$J_l^- = J\cos 135^0 = -\tfrac{1}{2}\sqrt{2}\cdot J, \qquad J_c^- = J\sin 135^0 = -\tfrac{1}{2}\sqrt{2}\cdot J.$$

Die Longitudinalkomponenten der Magnetisierung der Elementarbereiche setzen sich additiv zu der allbekannten longitudinalen Magnetisierung des Drahtes zusammen, die magnetometrisch oder mit einer zum Draht koaxialen Induktionsspule ballistisch gemessen werden. Die Transversalkomponenten der Magnetisierung der Bereiche liefern zusammen eine zirkulare Magnetisierung des Drahtes, die ihrerseits den Induktionseffekt an den Enden des Drahtes veranlaßt. Die Änderung der zirkularen Magnetisierung beim Umklappen ist

$$\Delta' J_c = J_c^+ - J_c^- = \sqrt{2}\cdot J.$$

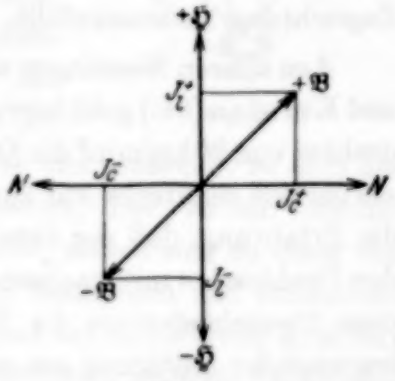


Fig. 1.

Das Zeitintegral der induzierten EMK ist gleich der Änderung des Kraftlinienflusses in der zum Galvanometer führenden Schleife:

$$\int' E\,dt = \Delta' \Phi = 4\pi R L \Delta' J_c = 4\sqrt{2}\pi \cdot R \cdot L \cdot J,$$

wobei R den Radius und L die Länge des magnetisierten und tordierten Drahtes angibt. Von dieser induzierten EMK steht allerdings nur ein Drittel an den Enden des Drahtes zur Verfügung, die übrigen zwei Drittel werden im Draht selbst verbraucht, da jeweils die äußeren Zylinderschalen, in die

[1]) F. Preisach, Ann. d. Phys. **3**, 737, 1929.

man sich den Draht zerlegt denkt, für die durch die inneren Schalen bewirkte EMK als Kurzschluß wirken[1]).

Bei weiterer Steigerung der Feldstärke schwenkt der Magnetisierungsvektor aus der Lage $-B$ in die Feldrichtung $-H$ ein. Bei diesem reversiblen Vorgang wächst die longitudinale Komponente im gleichen Sinne weiter, wie vorher beim Sprungprozeß; die transversale Komponente jedoch nimmt ab und liefert dementsprechend einen Induktionseffekt von entgegengesetztem Vorzeichen. Das Zeitintegral der dabei induzierten EMK hat den Betrag

$$\int'' E\,dt = \Delta'' \Phi = 4\pi R L \Delta'' J_c = -2\pi\sqrt{2}\, R \cdot L \cdot J.$$

Es ist wiederum zu beachten, daß nur ein Drittel davon an den Drahtenden zur Verfügung steht.

Der in Sprung- und Drehprozesse aufgelöste Magnetisierungsvorgang eines tordierten Nickeldrahtes führt also in der Tat zu zwei Induktionseffekten in demselben von entgegengesetzten Vorzeichen und verschiedener Intensität. Man kann auch das Ergebnis der Beobachtung voraussagen, daß bei Eisen die Vorzeichen des Effektes vertauscht sind, weil nach Becker die Richtung leichtester Magnetisierbarkeit des Eisens mit der *Zug*richtung zusammenfällt.

Aus älteren Messungen von Ewing und neueren Messungen von Becker und Kersten (l.c.) geht hervor, daß bei einer Zugbeanspruchung eines Nickeldrahtes von 30 kg/mm² die Orientierung der Richtungen leichtester Magnetisierbarkeit senkrecht zur Zugrichtung nahezu vollkommen ist. Nun zeigt die Erfahrung, daß der durch Sprungprozesse bedingte Induktionseffekt an den Drahtenden mit wachsender Torsion einem Grenzwert zustrebt. Rechnet man überschlagsweise die Zugbeanspruchung in der Drahtoberfläche bei beginnender Sättigung aus, so gelangt man in der nicht genau zutreffenden Annahme, daß die Elastizitätsgrenze des Materials nirgends überschritten wird, zu einem Betrag von 80 kg/mm². Beachtet man, daß der Induktionseffekt einen gewissen Mittelwert über die Wirkung der einzelnen koaxialen und verschieden stark beanspruchten Zylinderschalen des Drahtes darstellt, da die Zugbeanspruchung mit Annäherung an die Drahtachse abnimmt, so liefert der Wert von 80 kg/mm² an der Oberfläche die Garantie dafür, daß auch im Innern des Drahtes die Voraussetzung für die Orientierung hinreichend erfüllt ist. Es ist dabei zu bedenken, daß die äußeren Zylinder-

[1]) Die Berechnung dieser Korrektur ist in der zitierten Arbeit von Ostermann und v. Schmoller durchgeführt.

schalen des Drahtes in stärkerem Maß am Gesamteffekt beteiligt sind, als die inneren Schichten, sowohl der Masse wegen als auch wegen der obenerwähnten Kurzschlußwirkung der äußeren Schichten für die EMK der inneren Schichten. Diese Begünstigung der äußeren Schichten ist offenbar auch der Grund dafür, daß bei geringen Torsionen schon kräftige Induktionswirkungen beobachtet werden.

§ 3. Die Zurückführung des Induktionseffektes auf die Wirkung von Zug- und Druckbeanspruchung des tordierten Drahtes ist nicht neu. Sie findet sich wohl zuerst bei Sir W. Thomson[1]), wurde von Ewing[2]) im Zusammenhang mit eigenen Beobachtungen ausführlich diskutiert und auch von Zehnder[3]) angenommen. Die Thomsonsche Erklärung stützt sich auf die Beobachtung, daß beispielsweise die Magnetisierung des Nickels bei gegebener Feldstärke durch Zugbeanspruchung vermindert und durch Druckbeanspruchung erhöht wird[4]); beim Eisen ist es umgekehrt. Ersetzt man nun nach Fig. 2 die Längsmagnetisierung J_0 durch zwei in den früher beschriebenen Zug- und Druckrichtungen liegende Komponenten J_1 und J_2, so werden diese bei der Torsion nach Maßgabe der vorhandenen Druck- und Zugspannungen beeinflußt und ergeben einen resultierenden Magnetisierungsvektor J_t, der um die Vektorgröße ΔJ_c gegenüber J_0 geändert ist.

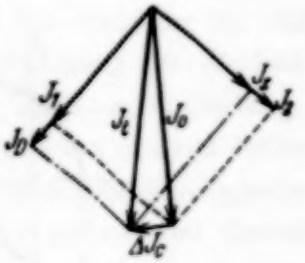


Fig. 2.

ΔJ_c liegt in dem Normalschnitt zur Drahtachse und senkrecht zu dem dem betreffenden Volumenelement zugeordneten Radius. Die von den einzelnen Volumenelementen gelieferten Vektorgrößen ΔJ_c setzen sich zu einer vollständigen Zirkularmagnetisierung des Drahtes zusammen und veranlassen den beobachteten Induktionseffekt. Man kommt auf diese Weise qualitativ zu dem gleichen Ergebnis, wie oben für den durch Sprungprozesse veranlaßten Induktionseffekt. Die Thomsonsche Deutung umfaßt jedoch nicht den zweiten durch Drehprozesse veranlaßten Effekt. Dennoch genügte die Deutung, da die älteren Messungen der Induktion die Summe der beiden Einzeleffekte betrafen, in der der überwiegende Anteil das Vorzeichen bestimmt. Die vorgeschlagene neue Erklärung ist somit vollständiger und

[1]) W. Thomson, Phil. Transact. **170**, 67, 1879.

[2]) J. A. Ewing, Proc. Roy. Soc. **36**, 132, 1884; Magnetische Induktion S. 212ff.

[3]) L. Zehnder, Wied. Ann. **41**, 255, 1890.

[4]) Die Sättigungsmagnetisierung erfährt zwar keine oder nur eine geringe Veränderung, doch wird die Sättigung erst bei höheren Feldstärken bzw. schon bei geringeren Feldstärken erreicht.

führt zu einem tiefergehenden Verständnis für die Entstehung der Erscheinung.

Trotz der hier festzustellenden Unzulänglichkeit der Thomsonschen Erklärung darf man nicht übersehen, daß zwischen der ihr zugrunde liegenden Erfahrungstatsache und der Beckerschen Vorstellung, auf die sich unsere Erklärung stützt, ein enger Zusammenhang besteht. Dieser rührt daher, daß Becker seine Vorstellung hinsichtlich der Orientierung der magnetischen Vorzugsrichtungen im elastisch beanspruchten Material an dem inversen Effekt, der Magnetostriktion, entwickelt hat; den Vorzug sichert sie sich durch die mit der Ewingschen und Weissschen Theorie der Magnetisierungskurve gemeinsamer Aufteilung des Magnetisierungsvorgangs im Sprung- und Drehprozeß.

§ 4. Den allgemeinen Nutzen der Experimente und Überlegungen zum magnetischen Verhalten tordierter Drähte sehe ich darin, daß sie die

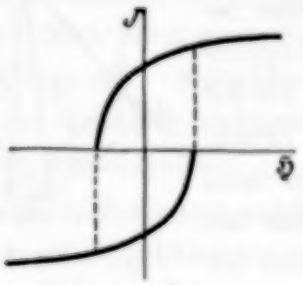


Fig. 3.

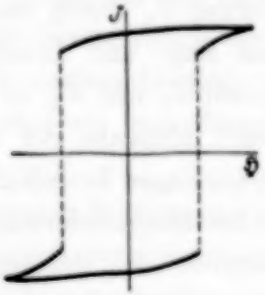


Fig. 4.

Theorie der Magnetisierungskurve in einem bisher nicht ausgenützten Spezialfall einer Prüfung unterziehen. Die Aussagen der Beckerschen Theorie sind bisher nur für die Fälle geprüft worden, daß die magnetische Vorzugsrichtung parallel oder senkrecht zur Drahtachse und Feldrichtung steht. Der hinreichend tordierte hart gezogene Nickeldraht liefert das Material für den Fall einer 45°-Stellung der maßgebenden Richtungen. In der Fig. 3 ist die theoretische, in der Fig. 4 die experimentelle Magnetisierungskurve des tordierten Drahtes nach Becker bzw. Beobachtungen von Preisach und v. Schmoller schematisch dargestellt. Die Remanenz ist in beiden Fällen von gleicher Größe. $J_R = 0{,}71 \cdot J_\infty = J_\infty \cdot \cos 45^0$. Nach Becker sollte sich in diesem Fall der Magnetisierungsvektor bei kommutierter Feldrichtung mit wachsender Feldstärke in reversibler Weise und kontinuierlich in die zur Feldrichtung senkrechte Stellung drehen und erst dann sollte der Sprung auf den negativen Ast der Magnetisierungskurve um einen Betrag von nahezu J_R erfolgen.

Der Verlauf der experimentellen Kurve zeigt dagegen, daß der Sprung von dem positiven Ast in Höhe der Remanenz unmittelbar auf den negativen Ast im Betrage von nahezu $2 \cdot J_R$ erfolgt, wobei allerdings das letzte Stück (10 bis 15%) in kleinere Einzelsprünge aufgelöst ist. Becker[1]) hat bereits darauf hingewiesen, daß für seine statische Theorie gewisse Schwierigkeiten wegen der Höhe und der Einsatzfeldstärke der Sprünge bestehen. Wenn hier erneut darauf hingewiesen wird, so geschieht es deshalb, weil in unserem Falle die magneto-elastischen Verhältnisse sehr klar liegen, insbesondere auch dadurch, daß die Richtung leichtester Magnetisierbarkeit und die aus ihr erfolgenden Übergänge sowohl durch die Magnetisierungskurve als auch durch den Induktionseffekt unabhängig voneinander kontrolliert sind. Der gleiche Mangel haftet übrigens auch der von Akulov[2]) angegebenen Magnetisierungskurve an. Es ist für beide Theorien (Becker und Akulov) bezeichnend, daß sie den Vorgang im einzelnen Elementarbereich behandeln, während die Experimente an kompakten aus sehr vielen Bereichen bestehenden Massen ausgeführt werden. Wir neigen der Meinung zu, daß das Versagen der Theorie in der fehlenden Berücksichtigung der Wechselwirkung der Elementarbereiche begründet ist und möchten andeutungsweise hier nur erwähnen, daß man unter Einführung eines inneren Feldes im Sinne von Gans[3]), welches die Wechselwirkung in phänomenologischer Weise berücksichtigt, zu Magnetisierungskurven der geforderten Gestalt gelangt. Wir hoffen im Zusammenhang mit Versuchsergebnissen, die diese Auffassung begründen, demnächst auf diese Frage zurückzukommen.

München, Physikalisches Institut der Universität, Juli 1932.

---

[1]) R. Becker u. M. Kersten, l. c., S. 660, Anmerkung.
[2]) N. S. Akulov, ZS. f. Phys. **64**, 817, 1930, S. 821.
[3]) R. Gans, Schriften der Königsb. Gelehrten Ges. VI, 59, 1929.

Über ein vereinfachtes registrierendes Ultrarot-Spektrometer.

Von **Carl Leiss** in Berlin-Steglitz.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. August 1932.)

Für ein früher beschriebenes Spektrometer[1]) habe ich neuerdings eine Registriereinrichtung als Zusatzgerät gebaut[2]), das hier im Anschluß an die früheren Mitteilungen beschrieben sei, wobei ich indessen auf konstruktive Einzelheiten nicht eingehe.

Durch einen im Hohlraum (Fig. 1) von a untergebrachten Motor wird eine Schnurlaufscheibe m_1 angetrieben, welche mit einer gleichartigen Scheibe m_2 durch Riemen verbunden ist. Diese zwei Schnurlaufscheiben mit je fünf Stufen haben die Übersetzungsverhältnisse von 1 : 2, 5 : 7,

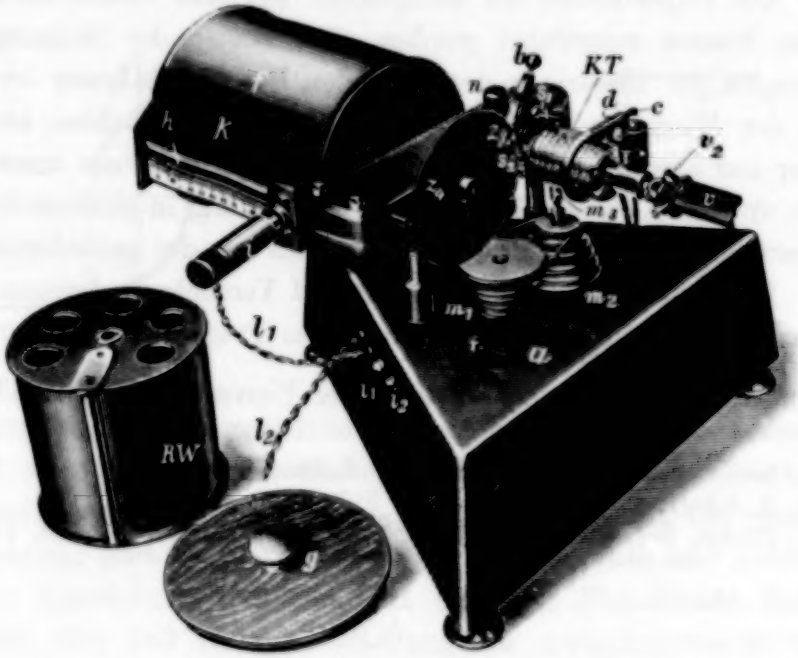


Fig. 1. Registrierwerk für das Ultrarot-Spektrometer.

1 : 1, 7 : 5 und 2 : 1. Die Schnurlaufscheibe m_2 vermittelt die Übertragung auf das Registrierwerk durch das Kugelgelenk m_3, das in Verbindung mit einer Schnecke (s) steht. Die Schnecke (s) greift in ein Schneckenrad s_2 ein,

[1]) Carl Leiss, ZS. f. Phys. **39**, 465—468, 1926; ferner ebenda **72**, 822—828, 1931.

[2]) Auf Anregung von Prof. Dr. W. Friedrich vom Berliner Institut für Strahlenforschung.

welches mit den zwei Zahnrädern (z_1 und z_2) und der Kontakttrommel KT in fester Verbindung steht. Diese zwei Räder haben 36 und 72 Zähne. Durch das Zwischenrad z_3, welches sich durch Federung an der gerauhten Kugel b anheben und verschieben läßt, kann eines dieser zwei Zahnräder (z_1 und z_2) in Eingriff mit dem großen Zahnrad z_4, das in fester Verbindung mit der Registrierwalze RW steht, gebracht werden. z_4 hat 360 Zähne, so daß sich das Verhältnis bei den Eingriffen der Zahnräder (z_1 und z_2) wie 1 : 10 bzw. wie 1 : 5 verhalten, d. h. bei 1 : 5 ist die Fortbewegung des auf der Registrierwalze liegenden Bromsilberpapiers im Verhältnis zur Drehung der Kontakttrommel KT doppelt so groß wie bei 1 : 10.

Durch Auflegen der Gummischnur auf eine der fünf Stufenpaare von m_1 und m_2 kann die Geschwindigkeit für alle in Frage kommenden Fälle eingestellt werden. Die erreichbaren Umlaufsgeschwindigkeiten sind aus folgender Tabelle zu ersehen.

Tabelle.

Umlaufszeiten der verschiedenen Teile des Laufwerkes.

Schnurlauf-Übersetzung	Umlaufsdauer		Umlaufsdauer der Registrierwalze RW	
	des Schneckenrades z_2	der Kontakttrommel KT	bei Übersetzung 1 : 10	bei Übersetzung 1 : 5
2 : 1	0,385″	27″	5′	2′ 30″
7 : 5	0,55	40	7	3 30
1 : 1	0,77	55	10	5
5 : 7	1,08	78	14	7
1 : 2	1,54	105	18	9

Die Kontakttrommel KT trägt entweder eine dem betreffenden Spektrometer gleichartige Wellenlängenteilung oder eine gleichmäßig fortschreitende Teilung. In beiden Fällen ist diese Teilung nicht in Form von Teilstrichen aufgetragen, sondern als kleine schraubenförmig angeordnete Einfräsungen (Kerben). Sind diese Kerben übereinstimmend mit einer Wellenlängenteilung (für Quarz- oder Steinsalzprisma) angebracht, so sind diejenigen Kerben, die mit den durch Zahlen gekennzeichneten Strichen der Spektrometertrommel korrespondieren, größer als die übrigen und geben auf dem Registrierpapier längere Stromunterbrechungen als die übrigen Kerben. Ist hingegen das Spektrometer mit Prismen aus verschiedenem Stoff ausgerüstet, dann hat die Kontakttrommel KT eine gleichmäßig fortschreitende Teilung. Jede Umdrehung der Kontakttrommel entspricht dann 1° und jede Umdrehung hat zwölf Intervalle (oder Kerben) für die Stromunterbrechung. Ein Intervall entspricht also 5′.

Jedes sechste Intervall — also von 30 zu 30′ — ist ähnlich wie im vorigen Fall größer und gibt daher längere Stromunterbrechungen.

Die *Wellenlängenmarken* werden an dem einen Rand des Bromsilberpapiers durch ein in der Röhre i sitzendes Glühlämpchen von 2 bis 4 Volt und ein Linsensystem derart erzeugt, daß auf dem Bromsilberpapier eine schwarze Linie entsteht. Bei den mit Zahlen auf der Wellenlängentrommel des Spektrometers versehenen Teilstrichen (oder alle 5′) wird der Strom des Glühlämpchens einen Augenblick unterbrochen und es entsteht in der schwarzen Linie an der betreffenden Stelle immer ein weißer Punkt, der die ihm zugehörige Wellenlänge kennzeichnet (s. Fig. 2).

Hinter dem hochklappbaren Lichtschutzdeckel k befindet sich eine 12 cm lange *Zylinderlinse* h, durch welche die Wellenlängenkurve scharf auf dem Bromsilber abgebildet wird. Der Deckel k trägt eine 12 cm lange

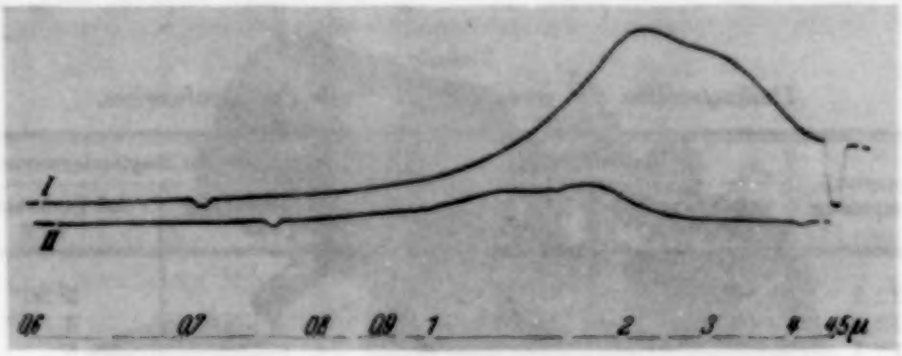


Fig. 2. Registrierkurve von 0,6 bis 4,5 μ. ($^1/_3$ nat. Gr.)
I. Spektrum des Nernst-Stiftes (200 Volt, 1,2 Amp.). II. Spektrum von 1 mm Wasser.

Millimeterteilung; eine zweite Millimeterteilung, die mit der ersteren korrespondiert, befindet sich unterhalb des Deckels k unmittelbar unter der Zylinderlinse auf einer weißen Fläche. Durch diese beiden Teilungen ist man immer über den Ort des Lichtsignals auf der Zylinderlinse orientiert.

Die Fig. 2 zeigt ein Photodiagramm, das mit einer gleichartigen Registriereinrichtung im Berliner Institut für Strahlenforschung von Frau Dr. Kellner aufgenommen und mir freundlichst zur Verfügung gestellt wurde.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Die Mischungsregel für die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene.

Von **Otto Schönrock** in Berlin-Charlottenburg.

(Eingegangen am 2. September 1932.)

Noch immer finden sich in der neueren Literatur unrichtige Angaben über die Mischungsregel. Deshalb sollen ihr Gültigkeitsbereich und die Beziehungen, welche allgemein zwischen den in die Rechnung eingehenden Variablen bestehen, näher erörtert werden. Nutzanwendungen dieser Betrachtungen werden auf einige Arbeiten gemacht, deren fehlerhafte Resultate berichtigt werden.

1. Die Mischungsregel. Bedeuten ω_m, q_m, s_m bzw. die Verdetsche Konstante, den Volumgehalt in Gramm pro Kubikzentimeter, die Dichte der einzelnen in der Lösung vorhandenen Stoffe, so ist die Verdetsche Konstante der Lösung nach der Mischungsregel[1])

$$\omega = \sum_m \omega_m \frac{q_m}{s_m}. \tag{1}$$

Weiter bezeichne in bekannter Weise l die Länge der durchstrahlten Schicht in Zentimeter, $\mathfrak{H}$ die der Richtung des Lichtstrahles parallele Komponente des magnetischen Feldes in Gauß und α den Drehungswinkel des linear polarisierten, homogenen Lichtstrahles (von der Wellenlänge λ in Luft) in Winkelminuten, dann gilt nach dem Faradayschen Gesetz

$$\alpha = \omega \int_0^l \mathfrak{H}\, dl, \tag{2}$$

so daß man die Mischungsregel auch in der Form

$$\alpha = \sum_m \alpha_m \frac{q_m}{s_m} \tag{3}$$

schreiben darf, worin nunmehr unter $\alpha_m \frac{q_m}{s_m}$ die Teildrehungen der einzelnen Stoffe für dieselben Werte λ, l und $\mathfrak{H}$ zu verstehen sind.

Zunächst möge die Frage beantwortet werden, wann man berechtigt ist, von der Gültigkeit der Mischungsregel in einem vorliegenden Falle zu sprechen. Streng genommen sagt diese aus, daß die Moleküle oder Atome in der Lösung magnetisch so drehen, als wenn jedes für sich da wäre. Das heißt mit anderen Worten, sind die ω_m der einzelnen Stoffe bekannt, so

[1]) Siehe Otto Schönrock, ZS. f. Phys. **46**, 314, 1928.

ist das ω bzw. α einer Lösung von beliebiger Zusammensetzung im voraus berechenbar. Man hat also die Werte ω_m (bzw. α_m) und s_m als Konstanten, die Größen ω (bzw. α) und q_m als Variablen anzusehen. Nur in dem Falle, daß sich die Werte ω_m und s_m bei den Experimenten merklich konstant ergeben, sollte man daher die durch die Gleichungen (1) oder (3) gegebenen Beziehungen als Mischungsregel bezeichnen.

Wirken dagegen die Stoffe bei der Lösung chemisch aufeinander ein, oder aber treten aus chemischen oder rein physikalischen Gründen merkliche Kontraktionen bzw. Dilatationen beim Vermischen der Stoffe auf, so werden gewisse s_m oder ω_m oder auch beide Arten von Größen nicht mehr konstant bleiben. Trotzdem kann man in einem solchen Falle zuweilen auch von den Gleichungen (1) und (3) eine nutzbringende Anwendung machen und diese Gleichungen mit zur Darstellung der Beziehungen zwischen den Variablen benutzen, doch darf alsdann nicht mehr von einer erfolgreichen Anwendung der Mischungsregel im engeren Sinne die Rede sein. Weiter unten soll ein typisches Beispiel hierfür des näheren besprochen werden.

2. Die linearen Beziehungen zwischen den Variablen der Mischungsgleichung. Im folgenden wollen wir uns der Einfachheit wegen auf $m = 2$ Bestandteile der Lösung beschränken und den Index 1 auf das Lösungsmittel von bekanntem ω_1 beziehen. Die Mischungsregel gelte, dann wird die zu beobachtende Drehung der Lösung nach Gleichung (3)

$$\alpha = \alpha_1 \frac{q_1}{s_1} + \alpha_2 \frac{q_2}{s_2}, \tag{4}$$

worin nach dem früheren α, q_1 und q_2 die Variablen sind. Bedeutet s die Dichte der Lösung, so ist allgemein

$$s = \sum_m q_m, \tag{5}$$

also

$$s = q_1 + q_2, \tag{6}$$

so daß man als Grenzbedingung für das reine Lösungsmittel die zusammengehörigen Werte

$$\alpha = \alpha_1, \quad q_1 = s = s_1, \quad q_2 = 0 \tag{7}$$

erhält.

Oft liest man, wenn die Mischungsregel gilt, so muß sich die Teildrehung des gelösten Stoffes linear mit dem Volumgehalt q_2 ändern. Das ist richtig, denn es wird tatsächlich bei Berechnung dieser Teildrehung aus der beobachteten Drehung α nach Gleichung (4)

$$\frac{d\left(\alpha - \frac{\alpha_1}{s_1} q_1\right)}{d q_2} = \text{Const} = \frac{\alpha_2}{s_2}. \tag{8}$$

Es läßt sich aber leicht zeigen, daß auch sonst noch zwischen den Variablen lineare Beziehungen bestehen müssen. Z. B. ergibt sich nach Gleichung (4)

$$\frac{d\alpha}{dq_2} = \frac{\partial\alpha}{\partial q_1}\frac{dq_1}{dq_2} + \frac{\partial\alpha}{\partial q_2},$$

$$\frac{d\alpha}{dq_2} = \frac{\alpha_1}{s_1}\frac{dq_1}{dq_2} + \frac{\alpha_2}{s_2}. \tag{9}$$

Nun ist bei Annahme der Gültigkeit der Mischungsregel allgemein wegen des Ausschlusses von Kontraktionen beim Vermischen

$$\sum_m \frac{q_m}{s_m} = 1, \tag{10}$$

mithin

$$\frac{q_1}{s_1} + \frac{q_2}{s_2} = 1. \tag{11}$$

Daraus folgt

$$\frac{dq_1}{dq_2} = \frac{-s_1}{s_2}, \tag{12}$$

also auch q_1 ändert sich linear mit q_2, und schließlich nach Gleichung (9)

$$\frac{d\alpha}{dq_2} = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{s_2}, \tag{13}$$

d. h. α wird eine lineare Funktion von q_2.

Ähnlich ergibt sich

$$\frac{d\alpha}{dq_1} = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{s_1}, \tag{14}$$

so daß also zwischen den drei Variablen α, q_1 und q_2 allgemein untereinander lineare Abhängigkeiten auftreten müssen, sobald die Mischungsregel gilt.

3. Rückschluß aus den Beobachtungen auf die Gültigkeit der Mischungsregel. Die Umkehrung des letzten Satzes hat indessen keine allgemeine Gültigkeit, was in der Literatur zuweilen nicht beachtet worden ist. Denn hat man für das reine Lösungsmittel von der Dichte s_1 die Drehung α_1 beobachtet und für die verschiedenen Lösungen die Drehungen α und weiter gefunden, daß sich die Größe $\alpha - \frac{\alpha_1}{s_1} q_1$, das ist die scheinbare Teildrehung des gelösten Stoffes, linear mit q_2 ändert, so folgt, wenn c_2 eine Konstante bezeichnet, aus

$$\frac{d\left(\alpha - \frac{\alpha_1}{s_1} q_1\right)}{dq_2} = c_2 \tag{15}$$

unter Berücksichtigung der auch jetzt gültigen Gleichungen (7) zur Bestimmung der Integrationskonstante

$$\alpha - \frac{\alpha_1}{s_1} q_1 = c_2 q_2. \tag{16}$$

Im allgemeinen ist es nun möglich, daß, wie im Abschnitt 2 zwischen den beiden Variablen q_1 und q_2 noch die Bedingungsgleichung (11) bestand, jetzt die Variablen α und q_1 die Gleichung $c_2 = f(\alpha, q_1)$ erfüllen, wo f eine gewisse, sonst aber beliebige Funktion zwischen α und q_1 sein kann. In solchen Fällen braucht sich dann aber $d\alpha/dq_2$ nicht mehr als konstant zu ergeben, was im Widerspruch zu Gleichung (13) steht. Trotz des Bestehens der der Gleichung (4) ähnlichen Gleichung (16) gilt also hier die Mischungsregel nicht.

Erst wenn sich herausstellt, daß auch α eine lineare Funktion von q_2 ist, folglich

$$\frac{d\alpha}{dq_2} = c_1 \tag{17}$$

und

$$\alpha = c_1 q_2 + \alpha_1 \tag{18}$$

wird, muß man schließen, daß c_1 und c_2 reine Konstanten sind und keine solche Funktion f erfüllt wird, da ja nur eine einzige unabhängige Bedingungsgleichung, eben die Gleichung (18), zwischen zwei Variablen neben der Gleichung (16) bestehen kann.

Nun ergibt sich leicht aus Gleichung (16)

$$\frac{d\alpha}{dq_2} = \frac{\alpha_1}{s_1} \frac{dq_1}{dq_2} + c_2$$

und mit Hilfe von Gleichung (17)

$$\frac{dq_1}{dq_2} = \frac{s_1 (c_1 - c_2)}{\alpha_1} \tag{19}$$

und auf ähnliche Weise

$$\frac{d\alpha}{dq_1} = \frac{\alpha_1 c_1}{s_1 (c_1 - c_2)}. \tag{20}$$

Erfüllen also die Variablen die beiden Gleichungen (16) und (18), so stehen erstere untereinander in linearer Abhängigkeit; und trotzdem braucht auch jetzt noch nicht die Mischungsregel zu gelten, wie gleich gezeigt werden soll.

Will man aus den Beobachtungen die Verdetsche Konstante ω_2 des gelösten Stoffes 2,

$$\omega_2 = \frac{\omega_1}{\alpha_1} \alpha_2, \tag{21}$$

berechnen, so wird zunächst mal die Mischungsregel als richtig angenommen und durch Kombination der Gleichungen (4) und (16) $c_2 = \alpha_2/s_2$ gesetzt. Führt man dann für s_2 die Dichte des reinen Stoffes 2 ein, so läßt sich α_2 (und somit auch ω_2) nach Gleichung (16) für die verschiedenen Wertepaare leicht berechnen. Daraus, daß c_2 konstant ist, folgt aber noch nicht, daß sowohl α_2 als auch s_2 für sich konstant sind. Es kann der Fall eintreten, daß z. B. merklich

$$c_2 = \frac{\alpha_2}{s_2} = \frac{\alpha_3 f(q_2)}{s_3 f(q_2)} \tag{22}$$

ist, also α_2 und s_2 in gleicher Weise von q_2 abhängen und erst α_3 und s_3 konstant sind. Es ist einleuchtend, daß z. B. infolge von Kontraktionen oder Dilatationen beim Vermischen in der Regel α_2 und s_2 im selben Sinne variieren werden. Hält man dann die Dichte des Stoffes 2 rechnerisch konstant fest, so werden sich aus den verschiedenen α nach Gleichung (16) zwar auch konstante Werte für α_2 ergeben, obgleich sich s_2 nach Gleichung (11) deutlich als variabel herausgestellt hat, was im Widerspruch mit der Mischungsregel steht. Diese hat demnach in solchen ähnlichen Fällen keine Gültigkeit.

Dazu kommt, daß die geradlinigen Beziehungen entsprechend den Gleichungen (15) und (17) häufig nur vorgetäuscht werden, indem die Beobachtungsfehler für die verdünnteren Lösungen ziemlich groß werden. Meist müssen sich die Werte α_2 für die verschiedenen Volumgehalte q_2 schon ziemlich stark ändern, damit sich in den Kurvenlinien überhaupt eine merkliche Krümmung bemerkbar machen soll als ein Anzeichen dafür, daß die Mischungsregel nicht gilt. Ein besseres Kriterium für die Geradlinigkeit liefert oft die Gleichung (19), aus welcher folgt:

$$q_1 = \frac{s_1 (c_1 - c_2)}{\alpha_1} q_2 + s_1,$$

$$q_2 = \frac{\alpha_1 (s_1 - q_1)}{s_1 (c_2 - c_1)}, \tag{23}$$

weil die etwaigen Konstanten c_1 und c_2 aus den konzentrierteren Lösungen mit größerer Genauigkeit berechenbar sind, und es keine Schwierigkeit hat, gerade die Größen q_1, q_2, α_1 und s_1 hinreichend genau zu messen.

Das beste Prüfmittel bleibt natürlich die direkte Berechnung von ω_2 nach Gleichung (4) aus den Beobachtungsreihen mit den verschiedenen q_2 unter Berücksichtigung der Gleichung (11). Aber gerade das wird leider oft in der Literatur unterlassen. Ein recht lehrreiches Beispiel für all das in diesem Abschnitt Ausgeführte liefert eine später noch näher zu be-

sprechende, neuere Abhandlung von Pillai[1]), welcher eine gewisse Bedeutung nicht abzusprechen ist, da diese Arbeit aus dem Laboratorium von Sir Raman hervorgegangen ist.

4. Berechnung der Verdetschen Konstante ω_2 unter Annahme der Gültigkeit der Mischungsregel. Aus Gleichung (1) folgt für die Verdetsche Konstante des Stoffes 2

$$\omega_2 = \frac{s_2}{q_2}\left(\omega - \omega_1 \frac{q_1}{s_1}\right) \tag{24}$$

oder auch nach den Gleichungen (4) und (21) in der Form

$$\omega_2 = \frac{\omega_1 s_2}{\alpha_1 q_2}\left(\alpha - \alpha_1 \frac{q_1}{s_1}\right). \tag{25}$$

Da ω_2 direkt proportional der Dichte s_2 des reinen Stoffes 2 ist, so bleibt eine Unsicherheit im Werte s_2 ohne Einfluß auf die Konstanz von ω_2 bei der Berechnung aus den beobachteten Werten ω bzw. α.

Ist s_2 nicht bekannt oder nur schwer meßbar, so kann man hierfür den aus Gleichung (11) folgenden Wert einsetzen:

$$s_2 = \frac{s_1 q_2}{s_1 - q_1}, \tag{26}$$

so daß die Gleichungen (24) und (25) dann lauten:

$$\omega_2 = \frac{\omega s_1 - \omega_1 q_1}{s_1 - q_1}, \tag{27}$$

$$\omega_2 = \frac{\omega_1 (\alpha s_1 - \alpha_1 q_1)}{\alpha_1 (s_1 - q_1)}. \tag{28}$$

Oder aber man nimmt durch Kombination der Gleichungen (23) und (26) als konstanten Wert

$$s_2 = \frac{\alpha_1}{c_2 - c_1} \tag{29}$$

und geht damit in die Gleichungen (24) und (25) ein. Letztere lautet alsdann

$$\omega_2 = \frac{\omega_1}{(c_2 - c_1) q_2}\left(\alpha - \alpha_1 \frac{q_1}{s_1}\right). \tag{30}$$

Sind nach Gleichung (16) die einzelnen Werte für c_2 ausgerechnet worden, so kann man die Gleichungen (25) und (30) auch in der Form schreiben

$$\omega_2 = \frac{\omega_1 s_2 c_2}{\alpha_1}, \tag{31}$$

$$\omega_2 = \frac{\omega_1 c_2}{c_2 - c_1}. \tag{32}$$

[1]) P. K. Pillai, Indian Journ. of Phys. 7, 87, 1932.

5. Rechnungen zur Pillaischen Abhandlung. Pillai hat in seiner oben erwähnten Arbeit: A note on the variation of Faraday effect with concentration, die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene in wässerigen Lösungen mit Volumgehalten bis zu 0,741 g pro Kubikzentimeter an Cernitrat $Ce(NO_3)_4$ zwischen den Polen eines Elektromagneten bei 25° gemessen und zwar für das durch ein Neodymglas gefilterte Licht einer Quecksilberdampf-Bogenlampe, also wohl für die grüne Linie 0,5461 μ. Da sich sowohl die beobachteten Drehungen der Lösungen als auch die berechneten Drehungen des Salzes allein linear mit dem Volumgehalt an Salz ändern, so schließt Pillai, daß sich die Drehungen von Wasser und Salz einfach addieren, mithin die Mischungsregel für dieses Salz Gültigkeit besitzt. Es soll nun gezeigt werden, daß dieser Schluß unrichtig ist, weil sich in Wirklichkeit die magnetischen Drehungen von Wasser und Cernitrat keineswegs einfach addieren.

Für reines Wasser wird die Drehung zu $\alpha_1 = 174'$ angegeben. Aus der Literatur ergibt sich $\omega_1 = 0{,}01529'$ [$cm^{-1/2}\, g^{-1/2}\, sec$]. Pillai erwähnt nicht, ob die beobachteten Drehungen die doppelten in beiden Richtungen oder nur die einfachen nach einer Richtung sind. Im letzteren Falle wäre bei seinen Versuchen nach Gleichung (2)

$$\int_0^l \mathfrak{H}\, dl = \frac{\alpha_1}{\omega_1} = 11380$$

gewesen, und da $l = 5$ cm, hätte das wirksame magnetische Feld im Mittel 2280 Gauß betragen; anderenfalls würde sich hierfür nur der halbe Wert ergeben, was aber ohne Bedeutung für das Folgende bleibt. Schließlich ist noch für 25° C $s_1 = 0{,}997074$ zu setzen.

In der folgenden Tabelle 1 enthalten die Spalten 1 bis 4 die Beobachtungsdaten Pillais. Weiter gibt die fünfte Spalte die berechneten Werte für $\alpha - \alpha_1 q_1/s_1$; diese weichen bis zu 2′ von denen Pillais ab, sind aber natürlich hier richtig berechnet worden. Es sei bemerkt, daß alle Rechnungen mit der fünfstelligen Logarithmentafel ungekürzt durchgeführt wurden, in der Tabelle dagegen nur die der Genauigkeit entsprechend richtig gekürzten Werte aufgeführt werden. Für das Folgende ist es von Wichtigkeit, sich ein Bild von den möglichen Beobachtungsfehlern zu machen, um mit Sicherheit aus den Beobachtungen Schlüsse ziehen zu können. Deshalb werden absichtlich ziemlich große Fehler in Ansatz gebracht und bei der Berechnung des Resultat-Fehlers aus den Fehlern mehrerer gemessener Größen alle absolut genommenen Einzelfehler einfach addiert. So kommt man denn auf die denkbar größtmöglichen Beob-

Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Lösung	q_1	q_2	α in Minuten	$\alpha - \frac{a_1}{s_1} q_1$	Genauigkeit der Werte Spalte 5	c_1	Genauigkeit der Werte c_1	Abweichung $-507{,}9 - c_1$
1	0,708	0,741	− 204	− 327,6	± 1,9	− 510,1	± 3,4	+ 2,2
2	0,808	0,497	− 80	− 221,0	2,0	− 511,1	5,0	+ 3,2
3	0,859	0,371	− 13	− 162,9	2,0	− 504,0	6,8	− 3,9
4	0,915	0,237	+ 55	− 104,7	2,1	− 502,1	11	− 5,8
5	0,938	0,185	+ 82	− 81,7	2,1	− 497,3	13	− 10,6
6	0,960	0,123	+ 115	− 52,5	2,1	− 479,7	20	− 28,2
7	0,974	0,093	+ 129	− 41,0	2,2	− 483,9	27	− 24,0
8	0,986	0,062	+ 144	− 28,1	2,2	− 483,9	40	− 24,0
9	0,990	0,045	+ 151	− 21,8	2,2	− 511,1	56	+ 3,2
10	0,996	0,031	+ 158	− 15,8	2,2	− 516,1	81	+ 8,2

1	10	11	12	13	14	15	16	17
Lösung	c_2	Genauigkeit der Werte c_2	Abweichung $-442{,}2 - c_2$	$\omega_2 = \frac{\omega_1 s_1 \left(\alpha - \frac{a_1}{s_1} q_1\right)}{a_1 (s_1 - q_1)}$	Genauigkeit der Werte ω_2 Spalte 13	Abweichung $-0{,}1028 - \omega_2$ von Spalte 13	$s_2 = \frac{s_1 q_2}{s_1 - q_1}$	Genauigkeit der Werte s_2 Spalte 16
1	− 442,0	± 3,1	− 0,2	− 0,0993	± 0,0011	− 0,0035	2,556	± 0,012
2	− 444,7	4,9	+ 2,5	− 0,1024	0,0013	− 0,0004	2,621	0,019
3	− 439,1	6,7	− 3,1	− 0,1034	0,0015	+ 0,0006	2,679	0,027
4	− 441,7	11	− 0,5	− 0,1117	0,0030	+ 0,0089	2,879	0,047
5	− 441,6	14	− 0,6	− 0,1211	0,0045	+ 0,0183	3,122	0,070
6	− 427,1	21	− 15,1	− 0,1241	0,0077	+ 0,0213	3,308	0,12
7	− 440,6	28	− 1,6	− 0,1555	0,014	+ 0,0527	4,019	0,22
8	− 452,7	42	+ 10,5	− 0,2222	0,036	+ 0,1194	5,582	0,59
9	− 483,7	59	+ 41,5	− 0,2694	0,063	+ 0,1666	6,343	1,0
10	− 510,1	87	+ 67,9	− 1,2865	1,4	+ 1,1837	28,780	28

1	18	19	20	21	22	23	24	25
Lösung	Abweichung $2{,}646 - s_2$ von Spalte 16	ber. $q_2 = \frac{a_1 (s_1 - q_1)}{s_1 (c_2 - c_1)}$	Genauigkeit der ber. q_2 Spalte 19	Abweich. q_2 beob. Spalte 3 $- q_2$ ber. Spalte 19	ω_2 nach Gleichung (25) mit $s_2 = 2{,}646$	Fehler in ω_2 durch den von c_2	Abweichung $-0{,}1028 - \omega_2$ von Spalte 22	ω in Minuten
1	+ 0,090	0,767	± 0,054	− 0,026	− 0,1028	± 0,0007	− 0,0000	− 0,01793
2	+ 0,025	0,502	0,036	− 0,005	− 0,1034	0,0011	+ 0,0006	− 0,00703
3	− 0,033	0,366	0,027	+ 0,005	− 0,1021	0,0016	− 0,0007	− 0,00114
4	− 0,233	0,218	0,017	+ 0,019	− 0,1027	0,0025	− 0,0001	+ 0,00483
5	− 0,476	0,157	0,013	+ 0,028	− 0,1027	0,0032	− 0,0001	+ 0,00721
6	− 0,662	0,098	0,009	+ 0,025	− 0,0993	0,0049	− 0,0035	+ 0,01010
7	− 1,373	0,061	0,007	+ 0,032	− 0,1024	0,0065	− 0,0004	+ 0,01134
8	− 2,936	0,029	0,005	+ 0,033	− 0,1053	0,0098	+ 0,0025	+ 0,01265
9	− 3,697	0,019	0,004	+ 0,026	− 0,1125	0,014	+ 0,0097	+ 0,01327
10	− 26,134	0,003	0,003	+ 0,028	− 0,1186	0,020	+ 0,0158	+ 0,01388

achtungsfehler bzw. auf die Genauigkeit, welche in den Resultaten wohl sicherlich erreicht worden ist. Die möglichen Fehler seien also in q_1 und q_2 je $\pm 0{,}001$, in den Drehungen α und α_1 je $\pm 1'$. Im Verhältnis zu diesen Fehlern kommt der von s_1 nicht in Betracht, und auch der von ω_1 kann unberücksichtigt bleiben, weil dieser Wert immer nur als Proportionalitätsfaktor auftritt und es sich bei den folgenden Betrachtungen einzig um die relativen Genauigkeiten handelt. Nimmt man nun die obigen Fehler an, so ergeben sich für die Genauigkeit von $\alpha - \alpha_1 q_1/s_1$ die Werte, welche in Spalte 6 enthalten sind.

Die Drehungen α sollen sich linear mit q_2 ändern, d. h. es soll nach Gleichung (18) $c_1 = (\alpha - \alpha_1)/q_2$ eine Konstante sein. Die berechneten Werte der Konstante c_1 sowie ihre Fehler finden sich in den Spalten 7 und 8. Setzt man das Gewicht eines Wertes c_1 umgekehrt proportional dem Quadrat seines Fehlers fest, so berechnet sich unter Berücksichtigung dieser Gewichte als Mittel aus allen c_1 der Wert $c_1 = -507{,}9$, dessen Sicherheit auf ± 2 Einheiten vor dem Komma geschätzt werden könnte. Die Abweichungen der einzelnen c_1 gegen diesen Mittelwert sind aus Spalte 9 zu ersehen. Es liegt zwar nur der eine Wert c_1 für Lösung 6 merklich außerhalb der möglichen Beobachtungsfehler, aber die Verteilung der Vorzeichen und die Größenordnung in den Abweichungen weisen deutlich darauf hin, daß c_1 eigentlich nicht als konstant angesehen werden kann. Die gerade Linie (α als Funktion von q_2) ist demnach Pillai auf seinem Koordinatenpapier nur vorgetäuscht worden.

Des weiteren sollen sich die berechneten Drehungen des Salzes allein (Spalte 5) linear mit q_2 ändern, es soll also nach Gleichung (16)

$$c_2 = (\alpha - \alpha_1 q_1/s_1)/q_2$$

eine Konstante sein. Die so berechneten Werte der Konstante c_2 und ihre Fehler stehen in den Spalten 10 und 11. Aus diesen Werten leitet sich unter entsprechender Gewichtsverteilung der Mittelwert $c_2 = -442{,}2$ ab, dessen Genauigkeit auch auf ± 2 Einheiten vor dem Komma zu schätzen ist. Die in Spalte 12 verzeichneten Abweichungen der c_2 von diesem Mittelwert sind für die Lösungen 1 bis 8 überraschend gering und bleiben überall innerhalb der möglichen Beobachtungsfehler. Es macht sich also kein Anzeichen dafür bemerkbar, daß c_2 keine Konstante wäre.

Da ein Wert für s_2 nicht angegeben wird, so berechnen wir zunächst die Werte ω_2 für das Cernitrat nach Gleichung (28). Die Resultate sind in Spalte 13 aufgeführt und die Fehler dieser ω_2 (durch q_1, α und α_1 erzeugt) in Spalte 14. Schon aus diesen beiden Spalten wird ersichtlich, daß ω_2 nicht konstant ist, sondern sich regelmäßig von $-0{,}099$ bis auf $-0{,}27$

(unter Fortlassung der verdünntesten hierfür nicht brauchbaren Lösung 10) ändert; diese Änderungen liegen aber weit außerhalb der möglichen Beobachtungsfehler nach Spalte 14. Noch deutlicher wird das, wenn man diese Werte ω_2 mit demjenigen vergleicht, der sich nach Gleichung (32) ergibt, falls hier die Mischungsregel gelten würde. Es ist

$$\omega_2 = \omega_1 c_2/(c_2 - c_1) = -442{,}2\,\omega_1/65{,}76 = -0{,}1028.$$

Die Unterschiede der ω_2 gegen diesen Wert in Spalte 15 überschreiten bei den Lösungen 1 und 4 bis 9 die möglichen Fehler (Spalte 14) so stark, daß es unzweifelhaft feststeht, daß die Verdetsche Konstante des Cernitrats aus wässerigen Lösungen nicht berechenbar ist, weil für diese die Mischungsregel nicht gilt, wenn sonst die Beobachtungen von Pillai richtig sind. Eine genauere experimentelle Nachprüfung seiner Resultate wird in Aussicht gestellt.

Sogleich drängt sich die Frage auf, wie es mit der Dichte s_2 steht, ob sich diese aus der Zusammensetzung der Lösungen konstant ergibt, wenn s_2 nach Gleichung (26) berechnet wird. Diese Werte stehen in Spalte 16 und ihre Fehler (durch q_1 und q_2 erzeugt) in Spalte 17. Es ist überraschend, wie außerordentlich stark die Größe s_2 mit der Verdünnung der Lösungen anwächst. Die notwendige Vorausesetzung, Erfüllung der Gleichung (10), von einer Gültigkeit der Mischungsregel zu sprechen, ist hier also überhaupt nicht erfüllt. Sonst wäre auch nach Gleichung (29) $s_2 = \alpha_1/(c_2 - c_1)$ $= 174/65{,}76 = 2{,}646$. Die Abweichungen zwischen diesem Wert und den Einzelwerten s_2 finden sich in Spalte 18 und überschreiten (Lösung 10 ausgenommen) die möglichen Beobachtungsfehler der Spalte 17 bei weitem.

Im Abschnitt 3 war darauf hingewiesen worden, daß die Gleichung (23) ein besonders gutes Kriterium dafür abgibt, ob in einem gegebenen Falle die Mischungsregel gelten kann oder nicht. Die nach dieser Gleichung berechneten Werte

$$q_2 = \frac{\alpha_1 (s_1 - q_1)}{s_1 (c_2 - c_1)}$$

mit $c_2 - c_1 = 65{,}76$ sind in Spalte 19 verzeichnet, dazu ihre Fehler (durch α_1, q_1, sowie ± 4 im Werte $c_2 - c_1$ erzeugt) in Spalte 20. Auch hier überschreiten wieder die in Spalte 21 befindlichen Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten q_2 für die Lösungen 4 bis 10 bei weitem die Fehlergrenzen von Spalte 20, ein sicherer Beweis dafür, daß die Bedingungsgleichung (11) nicht erfüllt wird.

Weiter oben hatten wir gesehen, daß die Werte c_2 in Spalte 10 als völlig konstant innerhalb der möglichen Fehler anzusehen sind. Wäre also die

Dichte s_2 für den reinen Stoff 2 gegeben, so würde man, da nach Gleichung (16)

$$c_2 = \frac{\alpha - \frac{\alpha_1}{s_1} q_1}{q_2},$$

nach Gleichung (25)

$$\omega_2 = \frac{\omega_1 s_2}{\alpha_1} \left(\frac{\alpha - \frac{\alpha_1}{s_1} q_1}{q_2} \right)$$

auch ω_2 als gut konstant erhalten haben. Letztere Gleichung ist ja identisch mit Gleichung (31). Nehmen wir also z. B. wieder nach Gleichung (29) $s_2 = 2{,}646$, so ergeben sich nach Gleichung (25) oder (30) oder (32) die in Spalte 22 enthaltenen Werte für ω_2. Da es sich hier nur um die Konstanz von ω_2 handelt, braucht bloß der Fehler $\Delta\omega_2$ berücksichtigt zu werden, der durch die Fehler Δc_2 der Spalte 11 hervorgerufen wird, also $\Delta\omega_2 = \Delta c_2 \; \omega_2/c_2$. Diese Fehler $\Delta\omega_2$ finden sich in Spalte 23 angegeben. Für den Mittelwert $c_2 = -442{,}2$ würde sich wieder $\omega_2 = -0{,}1028$ ergeben. Deshalb sind in Spalte 24 die Abweichungen der ω_2 von Spalte 22 gegen diesen Mittelwert $-0{,}1028$ berechnet worden. Sie sind ausnahmslos kleiner als die in Spalte 23 verzeichneten Fehler der ω_2. Obwohl sich mithin nach dieser Berechnungsweise ω_2 als konstant erweist, kann dem keine entscheidende Bedeutung beigemessen werden, weil die Gleichung (11) nicht erfüllt ist.

Es liegt hier vielmehr ein Beispiel für den Fall vor, der in Abschnitt 3 durch die Gleichung (22) erläutert worden ist. In

$$c_2 = \frac{\alpha_2}{s_2} = \frac{\alpha_1}{\omega_1} \frac{\omega_2}{s_2}$$

hängen ω_2 und s_2 eben merklich in gleicher Weise von q_2 ab. Angenähert ist z. B.

$$s_2 = 2{,}426 \; (1 + 0{,}03769 \, q_2^{-1} + 0{,}001574 \, q_2^{-2}),$$
$$\omega_2 = -0{,}0942 \, (1 + 0{,}03769 \, q_2^{-1} + 0{,}001574 \, q_2^{-2}).$$

Letzteres ist nur eine ganz ungefähre Ausrechnung, weil sich eine Ausgleichung nach der Methode der kleinsten Quadrate nicht lohnt. Es ist ja kaum anzunehmen, daß sich in den Lösungen allein s_2 und ω_2 mit q_2 ändern, dagegen s_1 und ω_1 konstant bleiben sollen. Darüber läßt sich zur Zeit Entscheidendes mit Sicherheit nicht aussagen.

Schließlich sind noch in Spalte 25 die Verdetschen Konstanten ω der Lösungen berechnet worden gemäß der Gleichung $\omega = \alpha\omega_1/\alpha_1$, damit in der späteren Literatur leichter auf die Beobachtungen Pillais zurück-

gegriffen werden kann. Diese Werte ω gelten wie oben erwähnt bei 25° für die grüne Hg-Linie 0,5461 μ.

6. Bemerkungen zu den von einigen anderen Forschern abgeleiteten Resultaten nebst teilweiser Neuberechnung. Bei Bearbeitung des neuen Beobachtungsmaterials für den zweiten Ergänzungsband zur fünften Auflage der physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein bin ich wiederholt auf Zahlenangaben gestoßen, die der Richtigstellung bzw. einer besseren Ausrechnung bedurften. Einige dieser Beobachtungen erscheinen mir wichtig genug, in der Literatur richtig weitergegeben zu werden, und deshalb möchte ich die mir durch die vorliegende Arbeit gegebene Gelegenheit benutzen, die betreffenden Abhandlungen hier anzuführen und die Resultate meiner Neuberechnungen mitzuteilen, wodurch ja auch anderen Forschern ein Zurückgreifen auf diese Abhandlungen sehr erleichtert wird.

a) Arbeit von Pfleiderer[1]). In ihr werden für eine Anzahl Campher-Derivate in Lösungen von Benzol C_6H_6 und Toluol C_7H_8 Vergleiche zwischen der natürlichen optischen Drehung und der elektromagnetischen Drehung angestellt. Durch unrichtige Betrachtungen wird mit mancherlei Gründen darzutun gesucht, daß bei Gültigkeit der Mischungsregel alle geprüften Campher-Derivate stark negative magnetische Drehungen besäßen. Dem ist aber durchaus nicht so. Die Verdetschen Konstanten ω_2 der gelösten Stoffe habe ich natürlich so berechnet, als ob die Mischungsregel angewandt werden dürfe. Von den folgenden Resultaten stammt ein Teil von Pfleiderer selbst her, ein anderer Teil ist von ihm überhaupt nicht berechnet worden, ein dritter Teil leider unrichtig ausgerechnet. Zu bemerken ist noch, daß ich auch die Werte für Benzol und Toluol aus den Beobachtungen Pfleiderers berechnet habe und daß bei allen Rechnungen die magnetische Drehung der Verschlußplatten von mir berücksichtigt worden ist. Es bezeichnet $[\alpha]$ die natürliche spezifische Drehung des aufgelösten Stoffes. Alle Werte gelten für 20,0° C und sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengestellt. Wie wissenschaftlich allgemein vorgeschrieben, ist bei der Berechnung von $[\alpha]$ der Drehungswinkel in Graden auszudrücken, während die Verdetschen Konstanten ω der Lösungen, ω_1 der Lösungsmittel, sowie ω_2 der gelösten Stoffe die magnetischen Drehungen (für 1 cm und 1 Gauß) in Winkelminuten sind.

Wie aus der Tabelle 2 zu ersehen ist, besitzen Campherchinon und Diphenylmethylencampher anomale Rotationsdispersion und zwar sowohl in der natürlichen als auch in der magnetischen Drehung (Spalten 5 bis 13). Aber nur bei den kleineren Wellenlängen ergeben sich negative Werte für

[1]) Walter Pfleiderer, ZS. f. Phys. **39**, 663, 1926.

Tabelle 2.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
			Campherchinon $C_{10}H_{14}O_2$ in Toluol						
	Benzol C_6H_6	Toluol C_7H_8	$q_2 = 0{,}087353$			$q_2 = 0{,}010003$			$q_2 = 0{,}0049872$
λ in Å	ω_1	ω_1	ω	ω_2	$[\alpha]$	ω	ω_2	$[\alpha]$	$[\alpha]$
4310	—	0,05267	—	—	—	—	—	—	—
4350	0,05942	—	—	—	—	—	—	—	—
4450	—	0,04990	—	—	—	—	—	—	—
4452	0,05697	—	—	—	—	—	—	—	—
4600	—	0,04635	—	—	—	—	—	—	—
4603	0,05356	—	—	—	—	—	—	—	—
4662	0,05188	—	—	—	—	—	—	—	—
4780	—	0,04183	—	—	—	—	—	—	—
F 4861	0,04708	—	—	—	—	—	—	—	—
4930	—	0,03874	—	—	—	0,03406	−0,4505	−372,3	− 514,1
5005	—	0,03730	0,02968	−0,0553	−190,60	0,03788	+0,1030	−560,0	− 617,2
5080	0,04224	0,03602	0,03375	+0,0081	−354,79	0,03736	+0,1819	−433,7	− 420,7
Hg 5461	0,03537	0,03049	0,03035	+0,0284	−174,90	0,03164	+0,1556	−178,3	—
D 5893	0,02994	0,02543	0,02553	+0,0263	−106,69	0,02672	+0,1646	−109,8	—
C 6563	0,02340	0,02004	0,02000	+0,0193	− 63,76	0,02079	+0,1016	− 81,0	—

1	11	12	13	14	15	16	17	18	19
	Diphenylmethylencampher $C_{11}H_{14}O(C_6H_5)_2$ in Benzol $q_2 = 0{,}10172$			Phenylmethylencampher $C_{11}H_{15}O \cdot C_6H_5$ in Benzol $q_2 = 0{,}10050$			Diphenylcamphermethan $C_{11}H_{15}O(C_6H_5)_2$ in Benzol $q_2 = 0{,}10150$		
λ in Å	ω	ω_2	$[\alpha]$	ω	ω_2	$[\alpha]$	ω	ω_2	$[\alpha]$
4310	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4350	0,03872	−0,1633	+344,37	—	—	—	0,05887	+0,0537	+ 50,74
4450	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4452	0,04027	−0,1227	+330,84	—	—	—	—	—	—
4600	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4603	—	—	—	0,05261	+0,0434	+892,14	—	—	—
4662	0,05093	+0,0417	+379,82	—	—	—	—	—	—
4780	—	—	—	—	—	—	—	—	—
F 4861	0,04698	+0,0460	+370,12	0,04639	+0,0397	+763,60	0,04645	+0,0405	+ 36,55
4930	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5005	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5080	0,04214	+0,0412	+344,62	0,04163	+0,0357	+668,00	0,04165	+0,0361	+ 33,50
Hg 5461	0,03543	+0,0360	+297,22	0,03513	+0,0328	+544,12	0,03515	+0,0331	+ 27,90
D 5893	0,02970	+0,0274	+250,22	0,02942	+0,0244	+440,97	0,02958	+0,0262	+ 22,64
C 6563	0,02316	+0,0208	+191,75	0,02293	+0,0184	+328,40	0,02306	+0,0198	+ 15,84

die magnetische Drehung ω_2. Wie sich beim Campherchinon die spezifische Drehung $[\alpha]$ merklich mit dem Volumgehalt q_2 ändert, so auch die magnetische Drehung ω_2; für diese sind die Abweichungen so beträchtlich, daß sie kaum auf Versuchsfehler allein zurückgeführt werden können, sondern vielmehr anzunehmen ist, daß die Mischungsregel für Campherchinon versagt.

Dagegen verlaufen bei den beiden anderen Campher-Derivaten (Spalten 15 bis 19), dem Phenylmethylencampher und dem Diphenylcampher-methan, die Rotationsdispersionen sowohl für $[\alpha]$ als auch für ω_2 vollkommen normal, wenigstens in dem untersuchten Wellenlängen-Bereich, und beide Drehungen $[\alpha]$ und ω_2 sind überall positiv. Sicherlich läßt sich keine stichhaltige Begründung dafür finden, daß man diesen beiden Stoffen eine negative magnetische Drehung zuschreiben müsse. Ob aber bei ihnen die Mischungsregel merklich gilt, das läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden, weil das vorliegende Beobachtungsmaterial hierfür nicht umfangreich genug ist, vor allem die Prüfung der Abhängigkeit der Drehung ω von q_2 fehlt.

b) Arbeit von Krethlow[1]). Diese birgt ein vortreffliches reiches Beobachtungsmaterial über die optische und magnetische Rotationsdispersion zweier chemisch homologer Reihen mit zusammen acht sehr stark optisch aktiven, flüssigen Körpern. Im Gegensatz dazu sind ihre magnetischen Drehungen auffälligerweise verhältnismäßig recht schwach, wie sich aus der folgenden von mir berechneten Tabelle 3 ergibt, welche die Werte für 20° C enthält. Die spezifischen Drehungen $[\alpha]$, deren Werte zwischen 94 und 150 für die *D*-Linie liegen, sind dagegen sämtlich von Krethlow selbst ausgerechnet und von mir auch in die Landolt-Börnstein-Tabellen aufgenommen worden.

Tabelle 3.

λ in Å	Äthyl-Methylen-Campher $C_{10}H_{14}O$: $CH \cdot C_2H_5$ ω	Butyl-Methylen-Campher $C_{10}H_{14}O$: $CH \cdot C_4H_9$ ω	n-Amyl-Methylen-Campher $C_{10}H_{14}O$: $CH \cdot C_5H_{11}$ ω	i-Amyl-Methylen-Campher $C_{10}H_{14}O$: $CH \cdot C_5H_{11}$ ω	Butyliden-Methylen-Campher $C_{10}H_{14}O$: $C : C_4H_8$ ω	Bornylencarbonsäureester des 3-Methylpentinols $C_{17}H_{24}O_2$ ω	3-Methylpentenols $C_{17}H_{26}O_2$ ω	3-Methylpentanols $C_{17}H_{28}O_2$ ω
4861	0,02316	0,02344	0,02314	0,02343	0,02584	0,02416	0,02410	0,02212
5442	0,01833	0,01833	0,01819	0,01837	0,02017	0,01884	0,01876	0,01748
5893	0,01558	0,01546	0,01537	0,01552	0,01704	0,01591	0,01576	0,01485
6548	0,01241	0,01228	0,01216	0,01228	0,01358	0,01271	0,01259	0,01188

c) Arbeit von Ollivier[2]). Aus seinen Beobachtungen habe ich überaus große Verdetsche Konstanten ω berechnet für 16° C. Während bei dieser

[1]) Alfred Krethlow, ZS. f. wiss. Photogr. **23**, 233, 1925.
[2]) H. Ollivier, C. R. **186**, 1001, 1928.

Temperatur z. B. für Schwefelkohlenstoff CS_2 schon sehr hoch $\omega = 0{,}04229'$ mit Natriumlicht ist, ergeben sich für eine Lösung von Zinkjodid ZnJ_2 in Wasser H_2O, deren Dichte $s = 2{,}482$ bei 0^0 ist, die folgenden magnetischen Drehungen bei 16^0:

λ in Å	= Hg 5461	Mg 5528	Na 5893
ω in Minuten	= 0,0698	0,0676	0,0575.

Für Wasser ist bekanntlich bei Natriumlicht und 16^0 nur $\omega = 0{,}01309'$.

7. Zusammenfassung. Streng genommen kann von einer Gültigkeit der Mischungsregel nur dann gesprochen werden, wenn nicht nur die Gleichung $\omega = \sum_m \omega_m \frac{q_m}{s_m}$, sondern auch die Gleichung $\sum_m \frac{q_m}{s_m} = 1$ merklich hinreichend genau erfüllt sind.

Werden diese Gleichungen als gültig angesehen, so bestehen zwischen den Variablen der Mischungsgleichung ω und q_m lineare Beziehungen. Von besonderer Wichtigkeit sind die folgenden beiden:

$$\frac{d\omega}{dq_2} = C_1 \quad \text{und} \quad \frac{d\left(\omega - \frac{\omega_1}{s_1} q_1\right)}{dq_2} = C_2.$$

Haben sich diese beiden Beziehungen für eine Versuchsreihe als gültig erwiesen, so darf daraus jedoch umgekehrt nicht allgemein geschlossen werden, daß damit die Gültigkeit der Mischungsregel für diesen Fall bewiesen sei. Dies ist erst zutreffend, wenn sich außerdem $s_2 = s_1 q_2/(s_1 - q_1)$ in der Lösung genügend konstant ergibt.

Soll die Verdetsche Konstante ω_2 des gelösten Stoffes berechnet werden, so kann das nach der Gleichung $\omega_2 = \frac{s_2}{q_2}\left(\omega - \frac{\omega_1}{s_1} q_1\right)$ geschehen, falls man zuvor geprüft hat, ob $s_2 = s_1 q_2/(s_1 - q_1)$ konstant bleibt. Oder aber man rechnet von vornherein nach der Gleichung $\omega_2 = \frac{s_1}{s_1 - q_1}\left(\omega - \frac{\omega_1}{s_1} q_1\right)$. Ist dann ω_2 merklich konstant, so darf die Mischungsregel als gültig angenommen werden.

Eine Nutzanwendung der theoretischen Erörterungen erfolgt auf zwei Abhandlungen von Pillai und Pfleiderer. Zum Schluß werden noch aus den Beobachtungen von Krethlow und Ollivier einige merkwürdige Werte für die Verdetsche Konstante abgeleitet.

Aus dem Forschungsinstitut der AEG.

Beugung schneller Protonen an Goldfolien.

Von **E. Rupp** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 6. September 1932.)

Schnelle Protonen von 200 kV durchstrahlen eine dünne Goldfolie. Die entstehenden Beugungsringe entsprechen den Röntgenstrahlinterferenzen. Die aus ihnen bestimmte Wellenlänge ist mit der aus der Beschleunigungsspannung von 200 kV berechneten Wellenlänge von $6{,}4 \cdot 10^{-12}$ cm auf $\pm 2\%$ in Übereinstimmung. Aus der Intensität der Beugungsringe wurde der Atomformfaktor für Protonen ermittelt und mit dem für schnelle Elektronen verglichen. Der Relativverlauf des Atomformfaktors läßt sich innerhalb der Fehlergrenze der Versuche von $\pm 10\%$ durch das Rutherfordsche Streugesetz darstellen.

I. Aufgabestellung. Die de Broglie sche Beziehung ist für Elektronen in dem weiten Bereich von 70[1]) bis 250000 Volt[2]) bis auf 1 bis 2% bestätigt gefunden worden. Die Entdeckung der Beugung von Atomstrahlen verdanken wir O. Stern[3]) und seinen Mitarbeitern, die für thermische Geschwindigkeiten von Wasserstoff- und Heliumstrahlen ebenfalls die de Broglie sche Beziehung gut bestätigen konnten. Die ersten Versuche zur Beugung von Protonenstrahlen hat A. I. Dempster[4]) durchgeführt, indem er Wasserstoffkanalstrahlen an der Spaltfläche von Kalkspat reflektieren ließ. Die Ergebnisse waren aber so unklar, daß man daraus keine Prüfung der de Broglie schen Beziehung ableiten kann. In letzter Zeit hat Sugiura[5]) Protonenstrahlen in der Größenordnung von 250 bis 500 Volt an verschiedenen Metallen streifend reflektieren lassen und dabei Beugungserscheinungen vermessen, die mit der de Broglie schen Beziehung in Übereinstimmung sind. Nun ist die Eindringtiefe der Protonen außerordentlich gering, so daß es unverständlich bleibt[6]), wieso bei diesen Versuchen Raumgitterinterferenzen zustande kommen. Überzeugende Versuche über die Beugung schneller Protonen stehen somit noch aus.

In der vorliegenden Untersuchung werden Protonen von 200 kV durch sehr dünne Goldfolien hindurchgeschossen. Hierbei treten Beugungs-

---

[1]) E. Rupp, ZS. f. Phys. **52**, 8, 1929.
[2]) E. Rupp, Ann. d. Phys. **10**, 927, 1931.
[3]) I. Estermann u. O. Stern, ZS. f. Phys. **61**, 95, 1930.
[4]) A. I. Dempster, Phys. Rev. **34**, 1493, 1929; **35**, 1405, 1930.
[5]) Yoshikatsu Sugiura, Scient. Pap. Inst. phys. chem. Research **16**, 29, 1931.
[6]) M. v. Laue, Naturwissenschaften **19**, 951, 1931.

erscheinungen auf, die den Debye-Scherrer-Reflexionen am Goldgitter entsprechen. Die Auswertung der Beugungsringe ergibt eine Bestätigung der de Broglieschen Beziehung auf 1 bis 2%. Ferner wird der Atomformfaktor für die Protonenreflexion an Gold ermittelt und mit dem Atomformfaktor schneller Elektronen verglichen.

II. Versuchsanordnung. Die de Broglieschen Beziehung lautet für Protonen

$$\lambda = \frac{h}{Mv} = \frac{28{,}6}{\sqrt{U}} \cdot 10^{-10}\,\text{cm}, \tag{1}$$

wenn wir mit M die Protonenmasse und mit U die Beschleunigungsspannung bezeichnen.

Durchstrahlen Protonen eine dünne vielkristalline Folie, so sind Beugungsringe zu erwarten entsprechend der Gleichung

$$\lambda = \frac{2d}{n} \sin\frac{\varphi}{2} = \frac{a}{\Sigma}\frac{D}{2L}. \tag{2}$$

Da λ sehr klein ist, sind auch die Beugungswinkel φ sehr klein. Man muß daher den Abstand L, Folie—photographischer Film, sehr groß wählen, um noch gut vermeßbare Durchmesser D der Beugungsringe zu erhalten. Hohe Beschleunigungsspannung und damit kleine Wellenlängen sind notwendig wegen des gegenüber Elektronen viel geringeren Durchdringungsvermögens der Protonen.

Die verwendete Versuchsröhre zur Herstellung des Protonenstrahles besteht aus zwei Räumen, dem Erzeugungsraum E und dem Beschleunigungsraum B, die durch eine enge Blende von 0,2 mm Durchmesser getrennt sind. Im Erzeugungsraum E, der mit Wasserstoff beschickt wird, werden die Protonen durch eine Hilfsentladung von etwa 2000 Volt erzeugt. Im hoch evakuierten Beschleunigungsraum B erfolgt darauf die Beschleunigung der Protonen und der H_2^+-Teilchen durch eine Gleichspannung von 200 kV. Die Spannung wird mit einem Elektrometer nach Starke-Schroeder gemessen, das nach dem Elektronenbeugungsverfahren geeicht ist. An die Beschleunigungsröhre schließt sich die Beugungsröhre J an. Ein Kanal von 200 mm Länge, der auf der B zugekehrten Seite eine Blende von 0,1 mm Durchmesser und 5 mm Tiefe und auf der J zugekehrten Seite eine andere Blende gleicher Tiefe von etwa 0,06 mm Durchmesser trägt, blendet einen feinen Protonenstrahl aus. Dieser Strahl trifft auf eine sehr dünne Goldfolie auf und wird an ihr gebeugt. Um die kleinen Beugungswinkel messen zu können, muß die Länge L von der Folie bis zur photographischen Platte (Diapositivplatte oder Brovirapapier) sehr groß sein. Daher wurde L zu 3500 mm gewählt.

Jeder einzelne Raum wird durch besondere Diffusionspumpen evakuiert. Die Stromstärke des Protonenstrahles in J wurde nicht gemessen. Die Belichtungszeiten waren einige Sekunden bis zu 1 Minute.

III. Beugungsmessungen. Zunächst wurde der auftreffende Protonenstrahl ohne Goldfolie photographiert. Hier zeigte sich die auch für Elektronenstrahlen oft beobachtete Erscheinung, daß die Breite des Strahles wesentlich kleiner war, als dem geometrischen Schatten der Blendenöffnungen entspricht. So betrug der Durchmesser des Strahlkegels 0,8 bis 1,2 mm.

Wurde jetzt eine sehr dünne Goldfolie in den Strahlengang gebracht, so erschienen bis zu vier scharfe Beugungsringe auf der photographischen Platte. Eine solche Aufnahme zeigt Fig. 1 in natürlicher Größe und in

Fig. 1. Beugungsaufnahme schneller Protonen von 200 kV an Gold.
a) Natürliche Größe. b) Etwa zweifach vergrößert und wiederholt umkopiert.

zweifacher Vergrößerung. Die vier Ringe kommen schon bei Belichtungszeiten von 2 Sekunden heraus. Neue Ringe traten nicht mehr hinzu, auch wenn man die Belichtungszeit bis auf 1 Minute steigerte. Dieses Verhalten dürfte durch den steilen Abfall des Atomformfaktors bedingt sein.

Tabelle 1.

Beugung schneller Protonen von 200 kV $\sim 6{,}40 \cdot 10^{-12}$ cm *an Goldfolien.*

Σ	D mm	$\lambda \cdot 10^{12}$	Σ	D mm	$\lambda \cdot 10^{12}$
$\sqrt{3}$	1,9	6,38	$\sqrt{11}$	3,6	6,32
$\sqrt{4}$	2,2	6,40	Zentral-		
$\sqrt{8}$	3,1	6,36	kegel	1,4	—

Die Beugungsringe sind in der Tabelle 1 ausgewertet. Sie entsprechen den Reflexionen mit Röntgenstrahlen. Aus der letzten Spalte der Tabelle ist zu ersehen, daß die Wellenlänge nach Gleichung (2) bis auf 1 bis 2% mit der aus der de Broglieschen Beziehung (1) errechneten $\lambda = 6{,}40 \cdot 10^{-12}$ cm übereinstimmt. Damit ist die Gültigkeit der de Broglieschen Beziehung auch für schnelle Protonen nachgewiesen.

Beugungsringe, die den im Strahl mitbeschleunigten H_2^+-Teilchen zugehören, konnten nicht festgestellt werden.

IV. Der Atomformfaktor für schnelle Protonen. Da Intensitätsschwärzungsmessungen mit den Protonenstrahlen nicht durchgeführt werden konnten, wurde angenommen, daß in dem vorliegenden Fall für Belichtungszeiten von 3 bis 15 Sekunden das photographische Reziprozitätsgesetz Gültigkeit hat. Der Nachweis zur Berechtigung, innerhalb dieser Belichtungszeiten so zu verfahren, konnte dadurch erbracht werden, daß die Schwärzungsverhältnisse aufeinanderfolgender Beugungsringe innerhalb der Fehlergrenze von 10% unabhängig von der Belichtungszeit gefunden wurden. Die Stromstärke der Protonen in B betrug dabei etwa 0,5 mA. Die Aufnahmen wurden mit einem Zeissschen Registrierphotometer ausphotometriert und die Elektrometerausschläge auf Schwärzungen umgerechnet. Eine derartige Registrierkurve ist in Fig. 2 wiedergegeben. Man erkennt den außerordentlich steilen Abfall der Strahlintensität mit wachsendem Streuwinkel. Der Schwärzungsuntergrund kann leicht ermittelt und in Abzug gebracht werden.

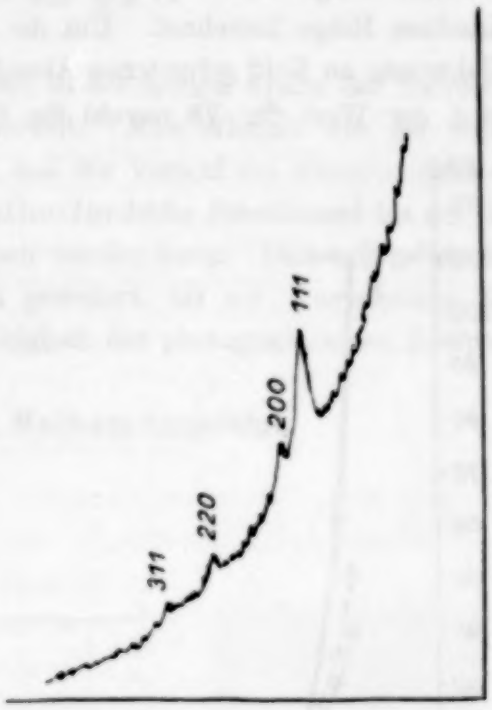


Fig. 2.
Photometrierkurve einer Beugungsaufnahme.
200 kV, 5 sec belichtet.

Aus sechs Aufnahmen bei 3, 5, 8 und 12 Sekunden wurden die in Tabelle 2 in der zweiten Spalte angegebenen relativen Intensitäten J ermittelt.

Tabelle 2.
Atomformfaktor für Protonen von 200 kV verglichen mit den Atomformfaktoren schneller Elektronen.

Σ	J	$F^2_{\text{Prot.}}$	$F^2_{\text{M. u. W.}}$	$F^2_{250\text{ kV}}$	$F^2_{\text{Prot.}} \cdot (\Sigma)^4$
$\sqrt{3}$	150	110	39,25	50,1	10
$\sqrt{4}$	45	60	30,81	35,4	9,5
$\sqrt{8}$	12	16,55	16,55	16,55	10
$\sqrt{11}$	10	9,2	11,84	10,0	11

Aus diesen Intensitätsmessungen werden gemäß der Gleichung

$$J = k' \frac{F^2 p}{\sin^2 \varphi/2}$$

(Flächenhäufigkeitszahl p) die relativen Atomformfaktoren F^2 für die einzelnen Ringe berechnet. Um die Werte für F^2 mit den für schnelle Elektronen an Gold gefundenen Atomformfaktoren vergleichen zu können, wird der Wert für $\sqrt{8}$ sowohl für Elektronen wie für Protonen gleich 16,55 gesetzt. Man erhält dann die in Spalte 3 der Tabelle 2 errechneten $F^2_{\text{Prot.}}$-Werte. In die Tabelle 2 und in die Kurven der Fig. 3 sind ferner die für schnelle Elektronen von 250 kV[1]) und für Elektronen von 20 bis 60 kV [von Mark und Wierl[2])] gefundenen Atomformfaktoren mit aufgenommen. Man erkennt, daß der Relativverlauf des Atomformfaktors für Protonen mit wachsendem Streuwinkel sehr viel steiler abfällt als für Elektronen.

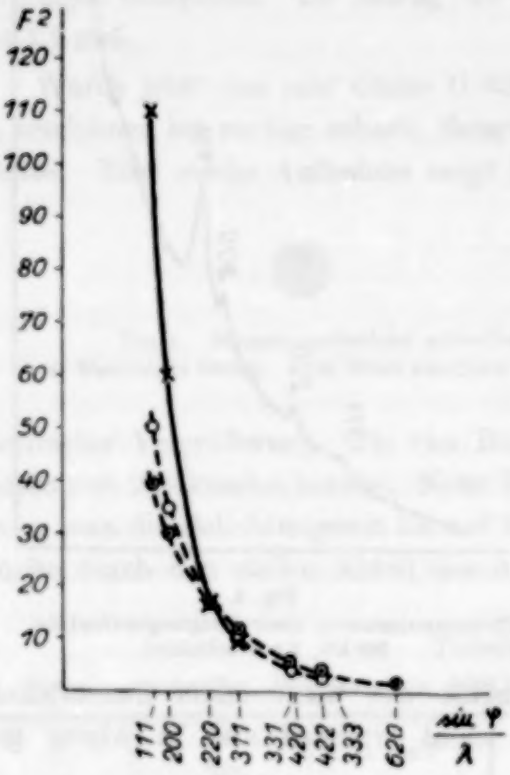


Fig. 3. Atomformfaktor für Protonen von 200 kV, verglichen mit F^2 für schnelle Elektronen.
× Protonen. ○ Elektronen 250 kV.
⊙ Elektronen 20 bis 60 kV (Mark und Wierl).
Bezugpunkt (220).

Ein derartig steiler Abfall ist aber auch theoretisch zu erwarten. Für Elektronen von 20 bis 60 kV läßt sich der Atomformfaktor, wie Mark und Wierl[2]) gezeigt haben, durch die Gleichung

$$F^2 = k \frac{(Z - F^x)^2}{\sin^4 \varphi/2}$$

darstellen. Hierin ist Z die Kernladung und F^x der Atomformfaktor für Röntgenstrahlen.

Für Elektronen von 250 kV scheint diese Gleichung nicht mehr richtig zu sein. Der Abfall wird mit zunehmendem Streuwinkel steiler, als der Gleichung entspricht. Hier scheint der Einfluß der Kernladung gegenüber dem der Außenelektronen zuzunehmen.

---

[1]) E. Rupp, Ann. d. Phys., a. a. O.
[2]) H. Mark u. R. Wierl, ZS. f. Phys. **60**, 741, 1930.

Für Protonenstreuung ist zu erwarten, daß der Einfluß der Außenelektronen keine Rolle mehr spielt, daß also die Streuung nach der Rutherfordschen Formel

$$F^2 = k'' \frac{Z^2}{\sin^4 \varphi/2}$$

erfolgt.

Um diese Formel zu prüfen, sind in der letzten Spalte der Tabelle 2 die Werte $F^2_{\text{Prot.}} \cdot (\Sigma)^4$ zusammengestellt. Man erkennt aus der recht guten Konstanz dieser Zahlenwerte, daß der Verlauf des Atomformfaktors für schnelle Protonen durch die Rutherfordsche Streuformel bis auf die Fehlergrenze von $\pm 10\%$ beschrieben werden kann. Dieses Ergebnis ist allerdings insoweit nicht genügend gesichert, als zur Umrechnung der Schwärzungen auf Intensitäten Gültigkeit des photographischen Reziprozitätsgesetzes vorausgesetzt wird.

Die Versuche werden von R. v. Meibom fortgeführt.

Über die optische Durchlässigkeit von Cu_2O im Zusammenhang mit der elektrischen Leitfähigkeit.

Von **G. Mönch** in Erlangen.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 12. September 1932.)

Die Lage der Absorptionskante von Cu_2O wird für verschiedene Proben bestimmt. Sie ist unabhängig von der Leitfähigkeit des benutzten Stückes und liegt für 20° C und 1 mm Schichtdicke bei 638 mμ. Aus der Änderung der Leitfähigkeit von Cu_2O mit der Zu- oder Abnahme des Sauerstoffgehalts kann auf eine Strukturänderung geschlossen werden, die eine Änderung der optischen Durchlässigkeit zur Folge haben müßte. Diese Durchlässigkeitsänderung wird bei Messungen mit unzerlegtem Licht gefunden. Das polykristalline Cu_2O wird bei der Sauerstoffaufnahme durchsichtiger, bei Abgabe undurchsichtiger. Die Erscheinung verspricht Aufschlüsse über den Aufbau und die damit verbundenen elektrischen Eigenschaften des Cu_2O zu geben.

Die Durchlässigkeitsgrenze.

Wie schon früher angedeutet[1]), ist die Lage der Absorptionskante beim Kupferoxydul unabhängig von der benutzten Kupferoxydulprobe (Tabelle 1). Es gelang auch nicht, bei ein und demselben Stück durch Temperung, die eine wesentliche Änderung der Leitfähigkeit zur Folge hatte, eine andere Kantenlage zu erzwingen.

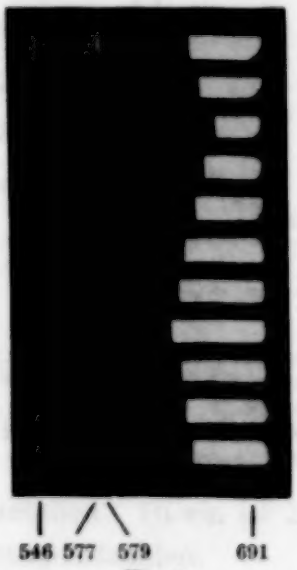


Fig. 1.
Aufnahmen der Absorptionskante von Cu_2O bei verschiedenen Temperaturen.

Auch die Verschiebung der Kante mit der Temperatur $\Delta\lambda/\Delta T$ (Fig. 1) ist unabhängig von dem benutzten Material und im Temperaturbereich von − 50 bis + 300° C fast vollkommen linear und reversibel (Fig. 2).

Die Lage der Kante ist bei spektrophotographischer Bestimmung etwa innerhalb 3 mμ bestimmt; sie hängt von dem Produkt aus Belichtungszeit und Intensität der Lichtquelle in der Art der Fig. 3 ab. Außerdem ist eine schwache, aber selbstverständliche Abhängigkeit der Kantenlage von der Dicke des Kupferoxydulstückes zu beobachten, ebenso eine exponentielle Zunahme des $\Delta\lambda/\Delta T$ mit dickeren Schichten.

[1]) B. Gudden u. G. Mönch, Naturwissenschaften **17**, 361, 1931.

Tabelle 1. Zusammenstellung einiger Meßergebnisse.

Cu_2O-Stück Nr.	Dicke der Platte mm	Temperaturbereich der Beobachtung Zentigrad	Spezifischer Widerstand Ohm · cm	Lage der Kante (20° C) mμ	$\frac{\Delta\lambda}{\Delta T}$ mμ
1	0,56	18 bis 140 140 bis 21	$1{,}7 \cdot 10^4$	637	0,15
2	0,60	27 bis 140 140 bis 32	$4{,}9 \cdot 10^4$	638	0,15
2	0,60	16 bis 86 86 bis 15	$4{,}9 \cdot 10^4$	638	0,166
4	0,68	15 bis 87 87 bis 15	$3{,}8 \cdot 10^2$	638	0,174
4	0,68	23 bis 58 58 bis 27	$3{,}8 \cdot 10^2$	638	0,175
4	0,68	20 bis 87 87 bis 25	$3{,}8 \cdot 10^2$	638	0,172
4	0,68	20 bis 108 108 bis — 46 — 46 bis 286 286 bis 20	$3{,}8 \cdot 10^2$	639	0,176
5	0,55	23 bis 115 115 bis 19	$1{,}9 \cdot 10^4$	638	0,157
5	0,55	18 bis 174 174 bis 23	$1{,}7 \cdot 10^4$	638	0,164
7	1,15	9 bis 106 106 bis 6	$5{,}5 \cdot 10^4$	638	0,184
8	1,33	7 bis 130 130 bis 9	$7{,}9 \cdot 10^4$	639	0,186

Im Mittel liegt die Kante für etwa 1 mm dicke Schichten und 20° C bei 638 mμ, also an einer Stelle, wo die lichtelektrische Leitung [s. Pfund[1]) und Schönwald[2])] einen Höchstwert annimmt[3]).

Experimentelle Anordnung. Die Aufnahme der Absorptionskante erfolgte mit einem großen Fuess-Glasspektrographen (Typ Nr. 105)[4]), vor dessen Spalt das Kupferoxydulstück (in Kupferbacken eingeschlossen) gebracht wurde. Die Kupferbacken konnten mit einem elektrischen Ofen erhitzt, die Temperaturen mit einem Thermoelement bestimmt werden.

Für hohe und tiefe Temperaturen wurde das in Fig. 4 wiedergegebene Rohr benutzt. Das Kupferoxydul war von Kupferplatten (*B*) umgeben. Zur Temperatursteigerung bis auf 300° C genügte es, den mit der Einschmelz-

[1]) A. H. Pfund. Phys. Rev. **7**, 289, 1916.

[2]) B. Schönwald, Ann. d. Phys., im Druck.

[3]) Für die Hilfe bei den zahlreichen Aufnahmen danke ich Fräulein cand. phys. G. Faltz und Herrn cand. phys. H. Voll.

[4]) Den Spektrographen verdanken wir dem liebenswürdigen Entgegenkommen von Herrn Prof. E. Rosenhauer.

kappe K hart verlöteten Kupferstab St außerhalb des Versuchsrohres mit einem Bunsenbrenner zu erhitzen. Tauchte der an K angebrachte Kupferansatz A in flüssige Luft, so nahmen die Backen B die Temperatur — 50° C an.

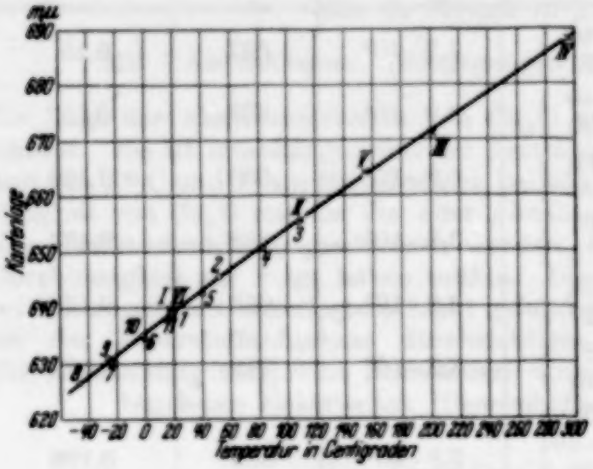


Fig. 2.

Die Lage der Absorptionskante bei verschiedenen Temperaturen. Hierzu wurden 2 Meßreihen ausgewertet. Die Aufnahmen erfolgten in der Reihenfolge 1 bis 11 und I bis VI.

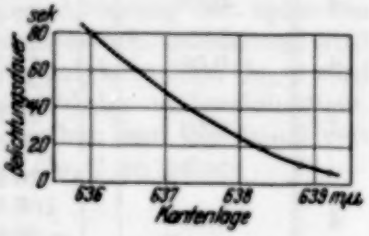


Fig. 3.

Die Lage der Absorptionskante nach Auswertung von Aufnahmen verschiedener Belichtungszeit, aber gleich heller Lichtquelle.

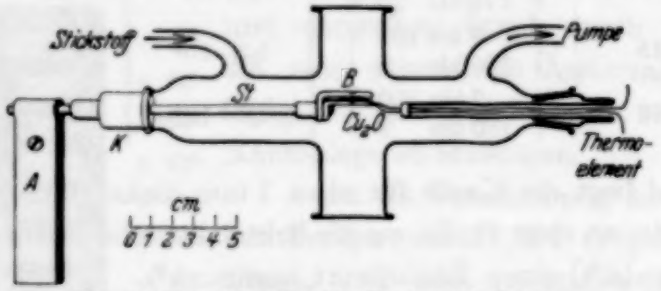


Fig. 4. Versuchsrohr für Kantenaufnahmen.

Während der Aufnahme war das Rohr mit trockenem Stickstoff von 2 bis 3 mm Hg-Säule angefüllt. Die Füllung wurde während einer Aufnahme mehrfach erneuert.

Als Lichtquelle diente eine Wolframspiral- oder Wolframbandlampe.

Der Durchlässigkeitsgrad.

Aus dem in Tabelle 1 wiedergegebenen Material geht hervor, daß die Lage der Kante, die zwar auch wie die Leitfähigkeit von der Temperatur abhängt, nichts zu tun hat mit der oft in der Größenordnung ganz verschiedenen Leitfähigkeit, die man für verschiedene Proben bei gleicher Temperatur findet. Eine Änderung dieser an den verschiedenen Stücken bei gleicher Temperatur beobachtbaren Leitfähigkeit kann durch Sauerstoff-

zu- oder -abgabe erzielt werden[1]). Man könnte sie im Gegensatz zur „temperaturbedingten" die „strukturbedingte" Änderung bezeichnen, denn es ist anzunehmen, daß sich bei der Aufnahme bzw. Abgabe von Sauerstoff stets ein Gemisch von Cu, CuO, Cu_2O und vielleicht Cu_4O (?) einstellt, dessen Zusammensetzung aus den Einzelkomponenten von der Temperatur und dem Druck des vorhandenen Sauerstoffs abhängt. Erfolgt die Einstellung des Mischzustandes bei höherer Temperatur, so wird er nach schneller Abkühlung mehr oder weniger lange bestehen bleiben.

Die Anschauung liegt nahe, daß Cu und CuO im durchsichtigen Cu_2O eingebettet liegen und eine Sauerstoffabgabe oder -zunahme eine Änderung des Cu- und CuO-Gehalts im Kupferoxydulstück bewirkt. Damit müßte eine Änderung der Durchlässigkeit des Kupferoxyduls für verschiedenen Sauerstoffgehalt zu beobachten sein. *Der Sauerstoffgehalt wird dann für die Lage der Absorptionskante, die allein dem reinen* Cu_2O *zukommt, keine Bedeutung haben. Durch ihn wird nicht der Durchlässigkeitsbereich, sondern der Durchlässigkeitsgrad verändert.*

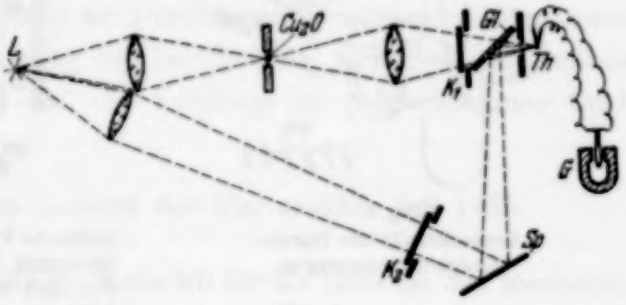


Fig. 5.
Optische Anordnung zur Bestimmung der relativen Durchlässigkeit. K_1, K_2 Fallklappen.

Es könnten sich auch die von W. Vogt[2]) und B. Lange[3]) beobachteten Knickpunkte in der Leitfähigkeit-Temperaturkurve optisch als Knickpunkte in der Durchlässigkeit-Temperaturbeobachtung wiederfinden[4]).

Experimentelle Anordnung. Die auf Grund dieser Betrachtung angestellten Durchlässigkeitsmessungen wurden mit Thermosäule *Th* und Schleifengalvanometer *G* (Fig. 5) gemessen. Vor und nach jeder Messung erfolgte eine Bestimmung der Helligkeit der Lichtquelle *L* im relativen

---

[1]) O. v. Auwers, Naturwissenschaften **19**, 133, 1931; H. Dünwald u. C. Wagner, ZS. f. phys. Chem. (B) **17**, 467, 1932.

[2]) W. Vogt, Ann. d. Phys. **7**, 183, 1930.

[3]) B. Lange, Phys. ZS. **32**, 852, 1931.

[4]) Die subjektive Beobachtung von O. v. Auwers (Naturwissenschaften **19**, 133, 1931, Abs. 3) liefert hierzu keinen Beitrag, denn sie erklärt sich aus der oben angeführten Verschiebung der Absorptionskante mit steigender Temperatur.

Maß durch Abzweigung mit Spiegel *Sp* und Glasplatte *Gl*. Die Meßgenauigkeit betrug etwa 2%.

Das Kupferoxydulstück befand sich in einer Küvette mit zwei planen Seitenflächen aus „Siborglas", die mit einem Glasrohr verschmolzen und mit einem elektrischen Ofen von außen erhitzt werden konnte, während gleichzeitig das Rohr durch ein Pumpaggregat evakuiert wurde.

Als besser erwies sich eine andere Anordnung (Fig. 6). Der Kupferblock *B*, in dem das Material eingeklemmt war, ist mit einem Messingrohr *M* und dieses wieder mit der Kupferkappe *K* hart verlötet. Zur Erwärmung

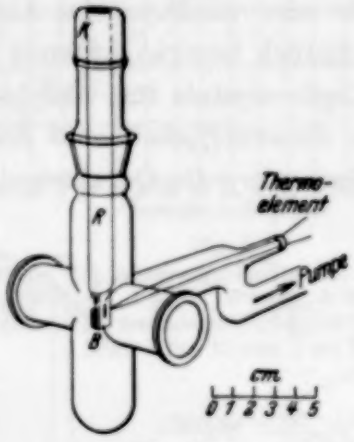


Fig. 6.
Versuchsrohr für Durchlässigkeitsmessungen.

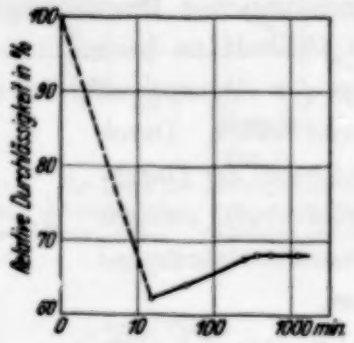


Fig. 7.
Zeitliche Veränderung der relativen Durchlässigkeit nach der Sauerstoffentziehung. Die Zeit der Erhitzung und die der Abkühlung auf Zimmertemperatur betrug zusammen 15 Minuten.

von *B* wurde eine auf ein Quarzrohr gewickelte Heizspirale in *R* eingeführt, zur Abkühlung *R* mit flüssiger Luft gefüllt.

Die Fenster F_1 und F_2 waren weit genug von *B* entfernt, um beim Erhitzen oder Abkühlen nicht zu beschlagen.

Ergebnisse. Die Ergebnisse mehrerer bei unzerlegtem Licht erfolgter Messungen an drei verschiedenen Kupferoxydulproben lassen sich dahin zusammenfassen, daß die Erhitzung eines Cu_2O-Stückes auf 200 bis 400° im Vakuum und Rückkehr zur Ausgangstemperatur eine Durchlässigkeitsveränderung von rund 50% bewirkt (die Dauer der Erhitzung beträgt größenordnungsmäßig 1 Stunde). Nach dem Erhitzen ist gleichzeitig die Leitfähigkeit geringer geworden. Daß es sich hierbei nicht um eine oberflächliche Störschichtbildung handelt, kann man nach erneutem Abschmirgeln feststellen. Bei längerem Stehen des so behandelten Kupferoxydulstückes an der Luft wird die Durchlässigkeit exponentiell wieder größer, um aber schließlich, wie Fig. 7 zeigt, eine kleinere Durchlässigkeit als die anfängliche

zu erreichen. Eine Beschickung des Kupferoxyduls mit Sauerstoff bei 300° und nachträgliches Entfernen der Oxydschicht erhöht die Durchlässigkeit um fast eine Zehnerpotenz. Ein nach dieser Behandlung folgendes halbstündiges Erhitzen auf 80° setzt die Durchlässigkeit auf 70% des vorher beobachteten maximalen Wertes herab[1]).

Welche Vorgänge hier im Kupferoxydul vor sich gehen, läßt sich vorerst nicht sagen. Bei der Sauerstoffabgabe müßte, sofern es sich dabei um den Zerfall $2\,CuO = Cu_2O + O$ handelte, eine Erhöhung der Durchlässigkeit und Erniedrigung der Leitfähigkeit eintreten. Bei dem Zerfall $Cu_2O = 2\,Cu + O$ wäre eine Verringerung der Durchlässigkeit und Erhöhung der Leitfähigkeit zu erwarten. Es wird aber gerade eine Abnahme der Durchlässigkeit und gleichzeitig der Leitfähigkeit beobachtet. Zur Erklärung der Erscheinung wäre auch das Abscheiden von kolloidalem Kupfer oder die Ausbildung von inneren Spaltflächen heranzuziehen.

Hierauf soll nach ausführlicheren Versuchen näher eingegangen werden. Vor allem wird die Untersuchung der Durchlässigkeit mit spektral zerlegtem Licht und gleichzeitiger Messung der Leitfähigkeit voraussichtlich nähere Aussagen über den Aufbau und die Vorgänge im polykristallinen Cu_2O gestatten.

Erlangen, Physikalisches Institut der Universität, Juli 1932.

---

[1]) Herrn cand. phys. G. Kapp danke ich für die Hilfe bei den Messungen.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Reichsuniversität, Utrecht.)

Optische Untersuchung des Akkommodationskoeffizienten der Molekulartranslation und dessen Verteilungsfunktion in einem verdünnten Gase.

Von **L. S. Ornstein** und **W. R. v. Wyk** in Utrecht.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 31. August 1932.)

Aus dem Intensitätsverlauf einer Spektrallinie wird die Geschwindigkeitsverteilung der Atome für Heliumgas von niedrigem Druck bestimmt, welches sich zwischen einer gekühlten und einer geheizten Wand befand. Die Geschwindigkeitsverteilung ist für die Atome, welche die gekühlte, rauhe Wand verlassen, exakt eine Maxwellverteilung von ungefähr der Wandtemperatur, für die Atome, welche von der geheizten, glatten Wand ausgesandt werden, nur näherungsweise eine Maxwellverteilung, und zwar von niedrigerer Temperatur als die zugehörige Wandtemperatur. Es ergibt sich hieraus ein Akkommodationskoeffizient für He auf Glas bei 650° C von 0,3. Die Aufnahme der Spektrallinie bei gleichtemperierten Wänden gab eine Maxwellverteilung von der Wandtemperatur. Eine einfache Reihenentwicklung zur Auffindung der wahren Intensitätsverteilung aus der scheinbaren wird für den Fabry-Perot-Etalon angegeben. Für den Fall eines willkürlichen Spektralapparates wird eine Entwicklung der wahren Intensitätsverteilung nach Hermiteschem Polynom aufgestellt. Ohne die wahre Intensitätsverteilung zu konstruieren, ist es möglich, alle ihre Momente zu bestimmen.

In der letzten Zeit hat die Frage nach dem Verhalten von Gasmolekülen an einer festen Wand erneutes Interesse bekommen, zumal weil es den Anschein hat, daß eine quantenmechanische Deutung einiger bisher unverständlicher Erscheinungen möglich ist[1]). Zur Untersuchung wird meistens die Änderung der mittleren Energie, welche in dem sogenannten Akkommodationskoeffizienten $\alpha = \frac{\varepsilon_n - \varepsilon_i}{\varepsilon_w - \varepsilon_i}$ zum Ausdruck kommt, gemessen. In dieser Formel bedeutet ε_n die mittlere Energie der Moleküle nach dem Stoß mit der Wand, ε_i dieselbe vor dem Stoß und ε_w die mittlere Energie des Gases, wenn es sich im Temperaturgleichgewicht mit der Wand befindet. Insbesondere aber mag die schärfere Problemstellung, wobei die Änderung der molekularen Verteilungsfunktion beim Zusammenstoß mit der Wand gesucht wird, für den Vergleich mit den theoretischen Aussagen von Wichtigkeit sein. Diese Änderung der Verteilungsfunktion ist aus den Intensitäten im Spektrum zu bestimmen, und zwar spiegelt die

[1]) C. Zener, Phys. Rev. **40**, 335, 1932.

Verteilungsfunktion der Rotationsenergie sich in den Intensitäten der Rotationslinien im Bandenspektrum wieder und die Verteilungsfunktion der Translationsenergie in dem Intensitätsverlauf einer einfachen Spektrallinie (Dopplereffekt). Über die Verteilung der Rotationsenergie wurde schon früher von einem von uns Mitteilung gemacht[1]). Die in experimenteller Hinsicht schwierigere Untersuchung der Translationsenergieverteilung wurde jetzt in Angriff genommen. Eine wesentliche neue Schwierigkeit liegt in der Tatsache, daß die Intensitätsverteilung des auf der photographischen Platte erhaltenen Linienbildes auch von dem benutzten Spektralapparat abhängt, so daß erst noch der Apparateneinfluß eliminiert werden muß. Auf diese Apparaturverwaschung ist schon von P. P. Koch hingewiesen worden[2]), aber erst H. C. Burger und P. H. van Cittert haben versucht, diesetwegen zu korrigieren[3]). Auch für unsere Messungen war es notwendig, den Apparateneinfluß zu berücksichtigen, was rechnerisch oder durch ein von H. C. Burger und P. H. van Cittert erfundenes instrumentelles Verfahren geschah[4]). Über das rechnerische Verfahren wird am Ende dieser Veröffentlichung berichtet, während Burger und van Cittert ihr Instrument bald an anderer Stelle beschreiben werden. Wir möchten jetzt dazu übergehen, die Versuchsaufstellung zu besprechen.

Das Entladungsrohr bestand aus zwei ineinandergeschmolzenen zylindrischen Glasröhren, von denen das innere wassergekühlt und das äußere elektrisch geheizt wurde. Dazu war um das Außenrohr auf einer Asbestunterlage eine Eisendrahtwicklung gelegt, welche die Wand auf ungefähr 380° C hielt. In dieser Wicklung war in der Achsenrichtung der Zylinder ein Spalt von 1,5 mm Breite ausgespart, durch welchen das Licht aus dem Rohre austreten konnte. Damit eben an dieser Stelle das Licht der Entladung am intensivsten aufträte, war der innere Zylinder ein wenig so exzentrisch gestellt, daß hinter dem Spalt der Abstand der Zylinderwände am größten war. Dieser Abstand betrug ungefähr 1 mm; der Durchmesser der Zylinder war 20 bzw. 16 mm, ihre Wandstärke 1 mm. An beiden Enden der Zylinder war das Rohr kugelförmig aufgeblasen, um die Anode und die Glühkathode aufzunehmen. Eine schematische Darstellung gibt die Fig. 1. Das Rohr war an eine Quecksilber-Dampfstrahlpumpe an-

---

[1]) W. R. v. Wyk, ZS. f. Phys. **75**, 584, 1932.

[2]) P. P. Koch, Ann. d. Phys. (4) **42**, 1, 1913.

[3]) H. C. Burger u. P. H. van Cittert, ZS. f. Phys. **44**, 58, 1927; **51**, 638, 1928; Physica **7**, 149, 1927.

[4]) Für die Bereitwilligkeit, mit der sie uns ihren Apparat zur Verfügung stellten, sowie für ihre Hilfe bei seiner Benutzung sagen wir den Herren Dr. Burger und Dr. v. Cittert unseren besten Dank.

geschmolzen, welche gegen ein mit Helium von 1 mm Druck gefülltes Vorvakuum arbeitete. Durch Regulierung der Betriebstemperatur der Pumpe konnte leicht ein Heliumdruck von wenigen hundertstel Millimetern im Rohre eingestellt werden. Zwischen Rohr und Pumpe war noch ein Ausfriergefäß eingeschaltet. Die normale Betriebsspannung betrug ungefähr 10000 Volt bei 500 Perioden.

In dieser Anordnung geschah die Beobachtung also senkrecht zu den Zylinderwänden; die Atome, welche von der geheizten Wand abfliegen, laufen auch vom Beobachter fort und strahlen deshalb eine nach Rot verschobene Frequenz aus. Der violettverschobene Teil der Spektrallinie wird von Atomen ausgesandt, welche die gekühlte Wand verlassen. Weil diese Wand mittels CuO rauh gemacht worden war, ist zu erwarten, daß die letztgedachten Atome eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung von der Wandtemperatur haben, was auch tatsächlich aus den Messungen hervorgeht. Der Spektralapparat bestand aus einem Fabry-Perot-Etalon von 1 cm Plattenabstand, welcher in der üblichen Weise mit einem Prisma gekreuzt war. Die Intensitätsmarken wurden in der Schwärzungsmarken-Aufstellung des Instituts aufgebracht und die Platten nach dem bekannten Utrechter Verfahren photometriert und ausgemessen.

Fig. 1.

Die Singulettlinie 5016 Å des Heliums wurde für die Untersuchung benutzt, weil sie bei niedrigem Druck sehr intensiv auftritt. Um die Verwaschung des Spektrallinienbildes durch den Etalon eliminieren zu können, mußte noch die sogenannte Apparaturkurve des Etalons bestimmt werden. Bekanntlich gibt ein idealer Etalon eine streng monochromatische Strahlung als eine Intensitätsverteilung von der Gestalt $J(\varphi) = \frac{(1-\tau)^2}{1+\tau^2-2\tau\cos\varphi}$ wieder, worin τ den Reflexionskoeffizienten der Silberschichten und φ den Phasenunterschied zweier aufeinanderfolgender reflektierter Strahlen bedeutet; je näher also das τ der Einheit liegt, desto besser gibt der Apparat die wahre Intensitätsverteilung in der Linie wieder. Die Anwesenheit kleiner Unregelmäßigkeiten in den Interferometerplatten sowie eine Krümmung derselben gibt Abweichungen von dem eben hingeschriebenen Intensitätsverlauf, und zwar werden die Linien verbreitert. Nach H. C. Burger und P. H. van Cittert ist der letztgenannte Plattenfehler dem Quadrat der benutzten Oberfläche proportional, und die beiden Fehler geben zusammen in erster Näherung nur eine scheinbare Verringerung

des τ[1]). Auch bei dem für diese Messungen benutzten Etalon (Hilger Nr. 0_6) war noch eine deutliche Verbreiterung des Linienbildes zu erkennen, wenn die ganze Oberfläche benutzt wurde im Vergleich zu dem Bilde bei einer Öffnung von ungefähr 1 cm². Mit dieser kleinen Öffnung lag das effektive τ sehr nahe an dem wirklichen Reflexionskoeffizienten der Silberschichten. Diese letztere Größe wurde für die Wellenlänge 5461 Å durch photographische Intensitätsmessung der bei schief zueinander gestellten Platten nebeneinander liegenden Spaltbilder zu 0,82 bestimmt. Das effektive τ war 0,81 für die Wellenlänge 5016 Å, wie aus der Halbwertsbreite der bei ganz schwacher Stromstärke, also Zimmertemperatur des Gases, aufgenommenen Heliumlinie hervorging[2]). Zur Berechnung des effektiven τ wurde dann die Burger-van Cittertsche Tabelle für die Abhängigkeit der wahren von der scheinbaren Linienbreite verwendet[3]). In unserem Falle gab also der Etalon auf der photographischen Platte einen Intensitätsverlauf $S(\varphi)$ der Spektrallinie, der mit dem wahren Intensitätsverlauf $W(\varphi)$ durch die Gleichung

$$S(\varphi) = \int_{-\pi}^{+\pi} W(t) \frac{(1-\tau)^2}{1+\tau^2-2\tau\cos(\varphi-t)}\, dt$$

mit $\tau = 0{,}81$ zusammenhängt. Man darf die Grenzen $-\pi$, $+\pi$ statt $-\infty$, $+\infty$ einsetzen, weil dort die Funktion $S(\varphi)$ und also auch $W(\varphi)$ schon längst auf Null herabgesunken ist. Die Bestimmung der gesuchten Funktion $W(\varphi)$ erfordert somit die Auflösung einer Integralgleichung. Ihre Lösung durch eine Reihenentwicklung wird weiter unten besprochen und mit der Lösung verglichen, welche von der von Burger und van Cittert konstruierten Apparatur geliefert wurde. Jetzt möchten wir aber zunächst die Meßresultate besprechen.

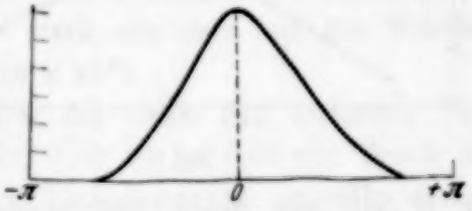


Fig. 2.

In der Fig. 2 ist die Intensitätskurve $S(\varphi)$ der Linie 5016 Å aufgenommen bei einer Temperatur der heißen Wand von ungefähr 650° abs. und der kalten Wand von ungefähr 370° abs., wobei beide Zahlen für die

[1]) l. c.

[2]) Für die Temperatur der mit 1 Amp., 220 Volt betriebenen Heraeusschen Quecksilberlampe, die für die Einstellung benutzt wurde, berechnet sich mittels dieser Tabelle aus den Satelliten − 0,24 und + 0,085 Å der Linie 5461 Å eine Temperatur von 3800° abs., was eine sehr plausible Bogentemperatur ist.

[3]) l. c.

Innenwände gelten und aus der Temperatur der Außenwände und dem Gesamtwärmestrom berechnet worden sind[1]). Die Kurve ist deutlich asymmetrisch, und zwar ist, wie man erwarten sollte, der Intensitätsabfall nach den größeren Wellenlängen zu langsamer. Keine der beiden Seiten von $S(\varphi)$ ist eine Fehlerkurve. Ob eine solche Verteilung vorliegt, sieht man am besten, wenn man $\log J$ (Intensität) als Funktion von $(1/\lambda - 1/\lambda_0)^2$ aufträgt. Eine Fehlerkurve wird dann als eine Kombination von zwei geraden Linien erscheinen. Für die benutzte Wellenlänge stimmt eine Wellenlängenänderung $\lambda - \lambda_0 = 0{,}125$ Å mit einem Unterschied in φ von 2π überein. Wie aus der Fig. 3 ersichtlich, weichen die Seiten von $S(\varphi)$ in der Weise von einer Fehlerkurve ab, daß in der Nähe des Maximums die Intensität schneller wächst.

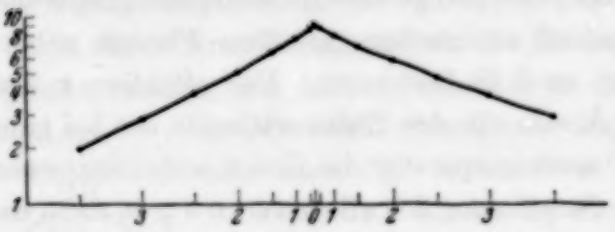


Fig. 3.

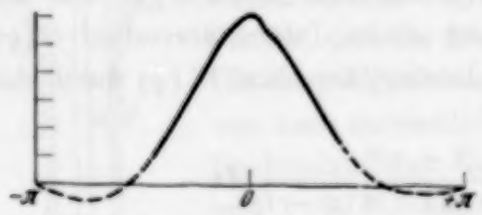


Fig. 4.

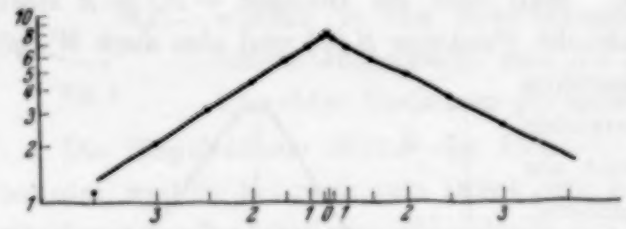


Fig. 5.

Die Fig. 4 und 5 geben die mit 2 und 3 analogen graphischen Darstellungen für $W(\varphi)$, das durch Reihenentwicklung aus $S(\varphi)$ berechnet worden ist.

In dem ausgezogenen Teil der Kurve der Fig. 4 beträgt die Annäherung an $W(\varphi)$ von dem benutzten Reihenabschnitt ungefähr 1%, für größere φ wird die Annäherung rasch schlechter. Die violette Hälfte von $W(\varphi)$ ist sehr exakt eine Fehlerfunktion (Fig. 5) (1 Einheit der x-Achse. $= 0{,}0011$ cm^{-2}), was einer Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung der von der kalten Wand ausgesandten Atome entspricht. Die rote Seite der Linie ist ungefähr eine Fehlerkurve, jedoch zu einer höheren Temperatur gehörend. In der Nähe des Maximums besteht eine kleine Abweichung von der geraden Linie in der $\log J$-Kurve, welche wir für reell halten, weil

[1]) Wegen Einzelheiten vergleiche man die Veröffentlichung von W. R. v. Wyk, l. c.

sie auf beiden durchgearbeiteten Platten auftritt. Die in den Fig. 2 bis 5 dargestellten S- und W-Kurven sind schon die Mittelkurven der aus den beiden Platten erhaltenen Meßergebnisse, welche jedoch fast identisch waren.

Die Berechnung der Temperatur T der Maxwellschen Verteilung nach der Formel für die Dopplerverteilung in der Spektrallinie

$$J\left(\frac{1}{\lambda}-\frac{1}{\lambda_0}\right)=\exp.-\frac{m\lambda_0^2c^2}{2kT}\left(\frac{1}{\lambda}-\frac{1}{\lambda_0}\right)^2\text{[1]},$$

mit m = Atommasse, k = Boltzmannsche Konstante und c = Lichtgeschwindigkeit, also für unseren Fall

$$^{10}\log J=-\frac{2{,}34\cdot 10^4}{T}\left(\frac{1}{\lambda}-\frac{1}{\lambda_0}\right)^2,$$

gibt $T = 400^0$ abs. für die violette bzw. $T = 480^0$ abs. für die rote Seite der Linie. Wie schon oben gesagt, wurde für die Temperaturen der Innenwände 370 bzw. 650^0 abs. berechnet. Die Diskrepanz zwischen 370^0 der Wand und 400^0 abs. wird durch die Erwärmung des Gases durch die elektrische Entladung verursacht. Jedenfalls ist aus den Messungen zu schließen, daß die Atome, welche die rauhe Wand verlassen, eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung von einer nur wenig (8%) oberhalb der Wandtemperatur liegenden Temperatur besitzen.

Der Akkommodationskoeffizient der heißen Glaswand wird $\alpha = 0{,}32$, weil $T_u - T_i = 80$, $T_w - T_i = 250$ ist. Das α weicht also auch für große Temperaturdifferenzen $T_w - T_i$ nicht stark von dem aus der Wärmeleitung für kleines $T_u - T_i$ gefundenen α ab[2]).

In unserer Untersuchung war zwar der ideale Fall äußerster Verdünnung des Gases noch nicht erreicht, doch ist bei 0,02 mm Druck die mittlere Weglänge für intermolekulare Zusammenstöße ungefähr 8 mm, also das Achtfache des Abstandes der beiden Wände. Der Teil der unterwegs zusammenstoßenden Atome betrug deshalb nur etwa 15%, so daß die Verhältnisse nicht wesentlich von denen bei äußerster Verdünnung abweichen dürften.

In Fig. 6 ist schließlich nochmals die rote Seite von $W(\varphi)$ aufgetragen und zum Vergleich auch die Kurve, die man erhalten würde, wenn der von der heißen Wand reflektierte Atomschwarm teilweise aus elastisch reflektierten Atomen und teilweise aus von der Wand abgestoßenen Atomen

[1]) O. Schönrock, Ann. d. Phys. (4) **20**, 995, 1906.

[2]) Der in dieser Weise berechnete Akkommodationskoeffizient weicht von dem von Knudsen eingeführten ab; weil er die mittlere Energie der in der Sekunde überfliegenden Moleküle bestimmt, berechnen wir die mittlere Energie der in Volumeneinheit anwesenden Moleküle.

in solchem Mengenverhältnis bestand, daß ein $\alpha = 0{,}32$ werden würde. Die Unterschiede der beiden Kurven halten wir für reell; wir möchten

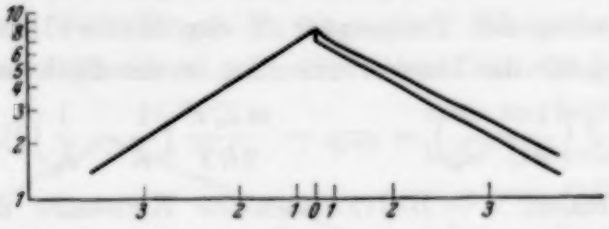


Fig. 6.

aber von einer Diskussion absehen, bis die Versuche auch auf andere Werten von α ausgedehnt sind.

Dieselbe Heliumlinie, bei abgestelltem Ofen photographiert, also bei Zimmertemperatur für beide Wände und das Gas, gab eine Maxwellsche Verteilung von 320°.

Über die Berechnung von $W(\varphi)$ aus $S(\varphi)$. Der Zusammenhang zwischen $S(\varphi)$ und $W(\varphi)$ ist nach S. 737

$$S(\varphi) = \int_{-\pi}^{+\pi} W(t) \frac{(1-\tau)^2}{1+\tau^2-2\tau\cos(\varphi-t)}\, dt.$$

Schreiben wir, was bis auf eine Konstante dasselbe ist:

$$S(\varphi) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{+\pi} W(t) \frac{1-\tau^2}{1+\tau^2-2\tau\cos(\varphi-t)}\, dt,$$

so ist die rechte Seite der Gleichung das wohlbekannte Poissonsche Integral der ebenen Potentialtheorie. Also ist die Funktion

$$H(\varphi,\tau) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{+\pi} W(t) \frac{1-\tau^2}{1+\tau^2-2\tau\cos(\varphi-t)}\, dt$$

die innerhalb des Einheitskreises harmonische Funktion, welche am Rande für $\tau \to 1$ in $W(\varphi)$ übergeht [das $W(\varphi)$ wird als kontinuierlich vorausgesetzt]. Innerhalb des Kreises und bis zum Rande gilt dann eine Entwicklung für $H(\varphi, \tau)$ von der Form

$$H(\varphi,\tau) = \frac{a_0}{2} + \sum_1^\infty a_k \tau^k \cos k\varphi + b_k \tau^k \sin k\varphi,$$

so daß

$$W(\varphi) = \frac{a_0}{2} + \sum_1^\infty a_k \cos k\varphi + b_k \sin k\varphi$$

wird. Weil nun aber für den Wert von τ, sagen wir τ_0, welcher mit den effektiven Reflexionskoeffizienten des Etalons übereinstimmt, $H(\varphi, \tau_0) = S(\varphi)$ ist, so sind die Koeffizienten $a_k \tau_0^k$, $b_k \tau_0^k$ die Fourierschen Koeffizienten von $S(\varphi)$, und es werden die a_k und b_k aus diesen durch Division mit τ_0^k berechnet[1]). In unserem Falle, wo $\tau_0 = 0{,}81$ ist, wurde für $S(\varphi)$ die Fouriersche Entwicklung:

$$S(\varphi) = 225 + 318\cos\varphi + 94\cos 2\varphi + 9\cos 3\varphi + 9\cos 4\varphi + \cos 5\varphi + 30\sin\varphi + 10\sin 2\varphi - 4\sin 3\varphi + 2\sin 4\varphi$$

und somit

$$W(\varphi) = 225 + 393\cos\varphi + 142\cos 2\varphi + 17\cos 3\varphi + 20\cos 4\varphi + 3\cos 5\varphi + 37\sin\varphi + 15\sin 2\varphi - 7\sin 3\varphi + 5\sin 4\varphi - \sin 5\varphi$$

gefunden. Einen Eindruck von der Genauigkeit, womit $W(\varphi)$ durch den Reihenabschnitt dargestellt wird, bekommt man aus dem Vergleich des $S(\varphi)$ mit dem zugehörigen trigonometrischen Ausdruck. Dies ist in der

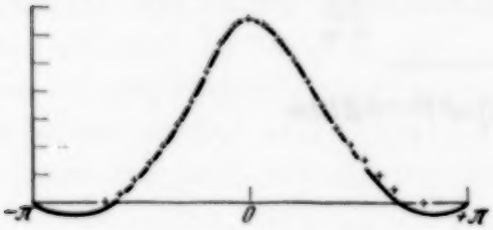


Fig. 7.

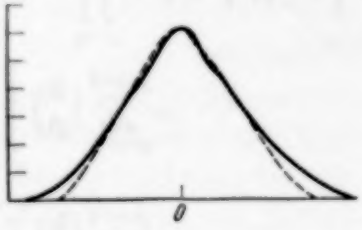


Fig. 8.

Fig. 7 dargestellt. Die ausgezogene Kurve ist die des benutzten Ausdrucks; die Punkte sind der experimentellen $S(\varphi)$-Kurve entnommen. In dem oberen Teil der Kurve bis zu etwa ein Viertel der Maximalintensität herab ist die Annäherung vorzüglich (Abweichung kleiner als 1%), dann wird sie rasch schlechter. Hieraus schließen wir auf eine Genauigkeit von etwa 1% von $W(\varphi)$ für Intensitäten größer als etwa ein Viertel der Maximalintensität. Die Fig. 8 hat Beziehung zu der mittels der Burger-van Cittertschen Apparatur erhaltenen Lösung für $W(\varphi)$. In Fig. 8 ist punktiert auch noch der trigonometrische Ausdruck für das $W(\varphi)$ zum Vergleich eingetragen. Zwischen beiden Kurven bestehen Abweichungen von einigen

[1]) Nach der Ausarbeitung dieses Verfahrens sind uns die Werte auf S. 24 der zitierten Arbeit Kochs, l. c., verständlich geworden, woraus hervorgeht, daß offenbar Koch denselben Weg zur Eliminierung der Apparaturkurve eingeschlagen hat. Die dort versprochene Veröffentlichung von P. Debye haben wir nicht gefunden.

Prozenten, abgesehen von den Flügeln der Linie, wo die berechnete Kurve das $W(\varphi)$ nicht mehr annähert.

Die Methode der Fourierreihenentwicklung ist dem Etalon angepaßt, für einen anderen Spektralapparat ist sie nicht ohne weiteres zu verwenden. Es ist dann eine andere der besonderen Form der Apparaturkurve entsprechende Reihenentwicklung aufzufinden oder man kann auch eine dem $W(\varphi)$ angepaßte Reihenentwicklung ansetzen. Für ein $W(\varphi)$, das nicht weit von der Dopplerverteilung abweicht, ist die geeignete Entwicklung die in Hermitesche Polynome. Dazu müssen die Momente von $W(\varphi)$ bekannt sein, welche aus den Momenten von $S(\varphi)$ zu berechnen sind. Denn wenn $A(\varphi)$ die Apparaturkurve darstellt, gilt:

$$S(\varphi) = \int_{-\infty}^{+\infty} W(t)\, A(\varphi - t)\, dt,$$

also

$$\int_{-\infty}^{+\infty} S(\varphi)\, \varphi^k d\varphi = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} W(t)\, A(\varphi - t)\, \varphi^k d\varphi\, dt = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} W(t)\, A(\varkappa)\, (\varkappa + t)^k d\varkappa\, dt$$

$$= \sum_{p=0}^{p=k} \binom{k}{p} \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} W(t)\, A(\varkappa)\, \varkappa^p t^{k-p} dt\, d\varkappa$$

$$= \sum_{p=0}^{p=k} \binom{k}{p} \int_{-\infty}^{+\infty} W(t)\, t^{k-p} dt \int_{-\infty}^{+\infty} A(\varkappa)\, \varkappa^p d\varkappa.$$

Schreiben wir

$$\int_{-\infty}^{+\infty} S(\varkappa)\, \varkappa^k d\varkappa = S_k, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} W(\varkappa)\, \varkappa^k d\varkappa = W_k, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} A(\varkappa)\, \varkappa^k d\varkappa = A_k,$$

so können wir setzen:

$$S_k = \sum_{p=0}^{p=k} \binom{k}{p} W_{k-p} A_p = (W + A)^{(k)}.$$

Weil die A_k-Werte für jeden einzelnen Spektralapparat zu berechnen sind, sind aus den Gleichungen die W_k aufzulösen und daraus die Koeffizienten der Reihenentwicklung für $W(\varphi)$ zu bestimmen. Die Reihenentwicklung lautet:

$$W(\varphi) = e^{-\frac{h^2\varphi^2}{2}} \cdot \sum_{0}^{\infty} \frac{c_k}{k!} H_k(h\varphi),$$

wo $H_k(x)$ das k-te Hermitesche Polynom bedeutet und die Koeffizienten c_k linear von dem Moment W_k abhängen. Es ist z. B.

$$c_0 = \frac{W_0}{h} = \frac{1}{h}, \quad c_1 = \frac{W_1}{h^2}, \quad c_2 = \frac{W_2}{h^3} - \frac{1}{h} \text{ usw.}^1).$$

Es möge schließlich noch bemerkt werden, daß aus der Gleichung

$$S_k = (W + A)^{(k)}$$

folgt

$$S_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\varphi)\, d\varphi = A_0 W_0,$$

daß also die Fläche der scheinbaren Intensitätsverteilung proportional der Fläche der wahren Intensitätsverteilung ist, wovon bei der Intensitätsmessung öfters Gebrauch gemacht wird.

---

[1]) F. Zernike, Handb. d. Phys. III, S. 446.

Zur Theorie der Supraleitfähigkeit.

Von **R. de L. Kronig** in Groningen.

(Eingegangen am 31. August 1932.)

Es wird versucht, auf Grund eines neuen Modells des metallischen Leiters die Erscheinung der Supraleitfähigkeit in ihren wichtigsten qualitativen Zügen zu deuten.

Einleitung. Die Theorien der metallischen Leitfähigkeit, die früher auf klassischer, in den letzten Jahren auf quantentheoretischer Grundlage entwickelt worden sind, versagen sämtlich, wenn man versucht, mit ihrer Hilfe die Erscheinung der Supraleitfähigkeit zu deuten. Man wird hierdurch zu der Vermutung geführt, daß dies nicht auf dem näherungsweisen Charakter der mathematischen Entwicklungen beruht, der sich wegen der Kompliziertheit der Verhältnisse kaum vermeiden lassen dürfte, sondern vielmehr auf der Nichtberücksichtigung prinzipiell wichtiger physikalischer Züge der Metalle in den als Ausgangspunkt der Rechnungen benutzten Modellen.

In der Sommerfeld-Houstonschen Theorie[1]) werden die Leitungselektronen des Metalls als voneinander unabhängige Teilchen betrachtet, die nur durch die Zusammenstöße mit (bzw. Streuung an) den Ionen des Metallgitters in ihrer freien Beweglichkeit behindert sind. In der Blochschen Theorie[2]) wird zwar eine Wechselwirkung der Elektronen insofern eingeführt, als man sich das periodische Potential, welches dort die Wirkung des Gitters auf ein gegebenes Elektron darstellt, ähnlich wie das zentralsymmetrische Potential im isolierten Atom nach Thomas-Fermi oder Hartree, durch Ausschmierung der übrigen Elektronen in einen geeigneten Elektronenbrei und Hinzufügung des Feldes der Kerne entstanden denken kann. Aber auch hier bewegen sich die Elektronen in dem einmal angesetzten Potential vollkommen unabhängig voneinander. Alle diese Annahmen haben nun zur Folge, daß die Dichteschwankungen der Elektronen gänzlich anders verlaufen als in einem wirklichen Metall. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer bestimmten räumlichen Dichtefunktion der Elektronen wird in den genannten Theorien einzig und allein durch die Anzahl der Anordnungen bedingt, welche diese Dichtefunktion verwirklichen, und zwar

[1]) A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 1, 1928; W. V. Houston, ebenda **48**, 449, 1928.

[2]) F. Bloch, ebenda **52**, 555, 1928.

ist die Wahrscheinlichkeit mit jener Anzahl direkt proportional. Erhebliche Dichteschwankungen kommen nur deshalb weniger häufig vor als eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Elektronen, weil letztere durch eine größere Anzahl Anordnungen erzeugt werden kann. In einem Metall dagegen wird den Dichteschwankungen auch noch durch die dabei entstehenden Raumladungen entgegengewirkt, und daher ihr Auftreten weit seltener als bei unabhängigen Teilchen. Es drängt sich naturgemäß die Frage auf, ob ein Modell, in welchem diesem Umstand Rechnung getragen wird, auch die Supraleitfähigkeit erklären kann.

§ 1. Ein neues Modell des metallischen Leiters. Wir denken uns die positiven Ionen des Metallgitters durch ein positives Medium mit überall gleicher Ladungsdichte ersetzt, während die Leitungselektronen Coulombsche Kräfte aufeinander ausüben, und fragen zunächst nach dem klassischen Verhalten der Elektronen in diesem Modell. Beim absoluten Nullpunkt, wo ihre kinetische Energie verschwindet, werden sie offenbar eine Anordnung minimaler potentieller Energie aufsuchen. Aus Symmetriegründen ist es wohl sicher, daß diese Anordnung ein Koordinationsgitter ist, das wir als Elektronengitter bezeichnen wollen[1]). Da alle Elektronen gleich sind, kommen nur vier Möglichkeiten in Frage; nämlich das Diamantgitter, das einfache, das körperzentrierte und das flächenzentrierte kubische Gitter. Es konnte bis jetzt leider nicht entschieden werden, welcher dieser Gittertypen bei gegebener mittlerer Dichte der Elektronen der stabilste ist. Will man z. B. die Differenz der Gitterenergien pro Elektron für das einfache und das körperzentrierte kubische Gitter berechnen, um zu sehen, ob sie kleiner oder größer als Null ausfällt, so ist diese Aufgabe äquivalent mit der Berechnung der totalen Gitterenergie eines Elektrons an einem Gitterpunkte zweier einander durchdringender Gitter, von denen das erste, einfach kubische, an den übrigen Gitterpunkten ebenfalls die negative Elementarladung, das zweite, körperzentrierte, daselbst die positive Elementarladung trägt. Dies Problem ähnelt auf den ersten Blick der Berechnung von Gitterenergien in Ionengittern. Da jedoch die Gitterkonstanten

[1]) Schon früher ist der Gedanke, daß die Leitungselektronen in Metallen ein Gitter bilden, von F. A. Lindemann (Phil. Mag. **29**, 127, 1915) ausgesprochen und von ihm und von J. J. Thomson (ebenda **44**, 657, 1922) zur Deutung der Supraleitfähigkeit versuchsweise herangezogen worden. Eine befriedigende Anwendung dieses Gedankens scheiterte jedoch an den zugrunde gelegten Vorstellungen über den Atombau sowie an der Tatsache, daß erst die damals noch nicht bekannte Quantenmechanik zu einem Verständnis der Starrheit des Elektronengitters und seiner Eigenschaft führt, ohne Energiedissipation translatorisch gegenüber dem Ionengitter (selbst bei Temperaturschwingungen desselben) beweglich zu sein.

des negativen und des positiven Gitters inkommensurabel sind (sie stehen im Verhältnis $1 : \sqrt[3]{2}$), ist die Untersuchung hier wesentlich schwieriger.

Während beim absoluten Nullpunkt die Elektronen in ihrer Gleichgewichtskonfiguration ruhen, werden sie bei Wärmezufuhr in Bewegung gesetzt. Neben der Translation des Elektronengitters als Ganzen durch das positive Medium sind noch Deformationsschwingungen möglich, die man ganz allgemein in Normalschwingungen zerlegen kann. Ebenso wie bei Kristallgittern sind diese Normalschwingungen laufende sinusförmige Wellen, bei denen die an äquivalenten Gitterpunkten gelegenen Elektronen harmonisch mit derselben Frequenz und Amplitude oszillieren, während die Phasendifferenz für alle diejenigen Paare solcher Elektronen, deren Gitterpunkte durch eine gegebene Translation ineinander übergeführt werden können, gleich ist. Da die Größenordnung sowohl der Bindungskräfte als auch der Gitterkonstanten dieselbe ist wie bei Ionengittern, hat das Verhältnis der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der laufenden Wellen die Größenordnung $\sqrt{M/m}$, wo M die Masse der Ionen, m die Masse der Elektronen bedeutet.

In der Quantentheorie bleiben diese Tatsachen bestehen, mit dem einzigen Unterschied, daß die Normalschwingungen des Elektronengitters quantisiert werden müssen. Bei einer gegebenen Temperatur T werden nur diejenigen Normalschwingungen merkbar angeregt sein, für welche $h\nu$ von der Größenordnung kT oder kleiner ist. Für $T \sim$ einige Grad absolut wird $\nu \sim 10^{11}\,\mathrm{sec}^{-1}$. Bedenkt man, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der elastischen Wellen in einem Ionengitter etwa 10^5 bis 10^6 cm/sec beträgt, so wird nach dem oben Gesagten die Fortpflanzungsgeschwindigkeit v im Elektronengitter 10^7 bis 10^8 cm/sec. Bei der genannten Temperatur haben also unter Benutzung der Relation $v = \lambda\nu$ die kürzesten Wellen, die im Elektronengitter noch angeregt sind, eine Wellenlänge von 10^{-3} bis 10^{-4} cm, d. h. beinahe makroskopische Abmessungen. Wenn wir von der Schwingung, die der Nullpunktsenergie entspricht, absehen, verhält sich demgemäß das Elektronengitter bei jenen Temperaturen im wesentlichen als starrer Körper mit vernachlässigbaren Dichteschwankungen.

Die Annahme, daß die positiven Ionen des Metallgitters wie eine gleichmäßig über den Raum verteilte positive Ladung auf die Leitungselektronen wirken, weicht von den tatsächlich vorhandenen Verhältnissen erheblich ab. Man wird deshalb fragen, wie sich die vorangehende Betrachtung ändert, wenn man diese Vereinfachung fallen läßt. Um die Existenz eines beinahe starren Elektronengitters selbst dann zu gewähr-

leisten, wie sie sich für die folgenden Überlegungen als von prinzipieller Wichtigkeit erweist, ist wohl vor allem erforderlich, daß die Bindung der Elektronen an das Ionengitter, die jetzt im Gegensatz zum Falle der gleichmäßigen Ladungsverteilung auftritt, nicht zu stark ist. Wenn insbesondere das Ionengitter mit dem Elektronengitter verträglich ist, d. h. wenn die Gitterzellen der Form sowie der Größe nach übereinstimmen, während die Gitterachsen parallel gerichtet sind, so ist für hinreichend schwache Bindungskräfte das Elektronengitter sicherlich stabil. Bei verschwindender Temperaturbewegung wird unter diesen Umständen die Wechselwirkungsenergie der beiden Gitter eine dreifach periodische Funktion in den die gegenseitige Translation beschreibenden Koordinaten, so daß, in analoger Weise wie in der Blochschen Theorie für das Einzelelektron, diese Translation hier für das ganze Elektronengitter widerstandslos stattfinden kann.

Wir wollen jetzt die Temperaturbewegung des Ionengitters berücksichtigen, die wir, wie auch Bloch in seiner Theorie getan hat, ebenfalls in laufende elastische Wellen zerlegen. Bei Anwesenheit einer solchen elastischen Welle hat jedes Elektron des Elektronengitters in einem bestimmten Zeitpunkt eine zusätzliche potentielle Energie. Wenn wir in der üblichen Weise in dem einfachheitshalber als kubisch vorausgesetzten Ionengitter einen Würfel wählen, dessen Kantenlänge ein großes ganzzahliges Vielfaches Ga der Gitterkonstanten a ist, so haben für die hierzu gehörigen elastischen Wellen, d. h. die Wellen, die in den drei Koordinatenrichtungen die Periode Ga haben, die Komponenten der Verschiebung der an äquivalenten Gitterpunkten gelegenen Ionen in einem bestimmten Zeitpunkt die Form

$$C \cos \frac{2\pi}{G} (Ll + Mm + Nn + \varphi). \tag{1}$$

L, M, N sind dabei ganze, mit den Richtungskosinussen der elastischen Welle proportionale Zahlen, die die Werte 1, 2, ... G annehmen. (Das Wertetripel $L = M = N = G$ ist jedoch ausgeschlossen, da es keiner elastischen Welle, sondern der Translation des Ionengitters entspricht.) C bedeutet die Amplitude der Welle, φ eine Phasenkonstante, l, m, n sind ebenfalls ganze Zahlen, nämlich die Indizes der Gitterzelle eines Ions. Für verträgliche Gitter, wo die Elektronen an äquivalenten Gitterpunkten des Elektronengitters in derselben Beziehung zu ihren Nachbarionen stehen, wird wegen der Starrheit des Elektronengitters die von der elastischen Schwingung des Ionengitters herrührende zusätzliche potentielle Energie eines Elektrons ebenfalls die Form (1) haben, wenn man sich ebenso wie

Bloch in seiner Rechnung auf solche Terme beschränkt, die in der Amplitude der elastischen Welle linear sind. Summiert man nun über alle äquivalent gelegenen Elektronen in dem Würfel mit Kantenlänge Ga, d. h. für $l, m, n = 1, 2, \ldots, G$, so erhält man für die totale Zusatzenergie den Wert Null. Die von der Temperaturbewegung des Ionengitters bedingte Störungsfunktion verschwindet also, und es findet deshalb kein Energieaustausch statt, bei dem die Translation des Elektronengitters, und mit ihr gleichzeitig der Anregungszustand der Normalschwingungen im Ionengitter, eine Änderung erfährt. Im Gegensatz zur Blochschen Theorie tritt bei dem hier betrachteten Modell selbst bei endlichen Temperaturen kein elektrischer Widerstand auf, sondern das Elektronengitter behält seine freie Beweglichkeit. Durch den Umstand, daß das Elektronengitter nicht vollkommen starr ist, ergibt sich natürlich in Wirklichkeit ein geringer Widerstand, von dem man aber schon ohne Rechnung sieht, daß er größenordnungsmäßig weit unterhalb der aus der Blochschen Theorie folgenden Werte liegen muß.

§ 2. Die Deutung der Supraleitfähigkeit. Wir haben soeben in dem betrachteten Modell ein Beispiel eines metallischen Leiters kennengelernt, der selbst bei Temperaturbewegung des Ionengitters keinen endlichen Widerstand besitzt, der also supraleitend ist. Es gilt jetzt einzusehen, wieso diese Supraleitfähigkeit doch bei genügender Wärmezufuhr aufhören kann, und zwar ganz plötzlich bei einer scharf definierten Temperatur[1]). Dies läßt sich nun begreifen, wenn man bedenkt, daß das Elektronengitter, ähnlich wie ein Atomgitter, einen „*Schmelzpunkt*" haben wird, bei dem an Stelle der gitterförmigen die regellose Anordnung tritt, wie sie auch für die Atome einer Flüssigkeit vorliegt.

Es sei hier daran erinnert, auf welche Weise sich der Übergang vom festen zum flüssigen Aggregatzustand vollzieht[2]). Betrachtet man ein makroskopisches Stück Materie, so ist die relative Wahrscheinlichkeit, um es bei der absoluten Temperatur T im flüssigen oder im festen Zustand anzutreffen, im wesentlichen gegeben durch

$$\frac{W_{\text{fl.}}}{W_{\text{fest}}} = \frac{g_{\text{fl.}}}{g_{\text{fest}}} e^{-\frac{E}{kT}}.$$

[1]) Nach W. J. de Haas u. J. Voogd, Proc. Amsterdam **34**, 192, 1931, nähert sich für Sn unter idealen Bedingungen, nämlich bei Benutzung von reinen Einkristallen und in der Grenze verschwindender Strombelastung, die Breite des Temperaturintervalls, in dem der Übergang stattfindet, dem Grenzwert Null.

[2]) Siehe z. B. J. A. Prins, Naturwissenschaften **19**, 435, 1931, insbesondere S. 442.

Dabei sind $g_{fl.}$ und g_{fest} die Anzahl der Komplexionen, durch die der flüssige und der feste Aggregatzustand realisiert werden, E die zum Schmelzen erforderliche Wärmemenge. Der erste Faktor ist enorm groß, da der flüssige Aggregatzustand mit seiner regellosen Atomverteilung auf vielmehr verschiedene Weisen verwirklicht werden kann als der feste Aggregatzustand mit seinem hohen Grade von Ordnung. Dagegen ist der zweite Faktor (wegen der Kleinheit von kT gegenüber E) winzig klein. Beim Schmelzpunkt wird das Produkt von der Größenordnung 1, aber schon eine geringe Änderung von T hat zur Folge, daß es praktisch Null oder unendlich groß wird, so daß der Schmelzprozeß in einem sehr engen Temperaturintervall stattfindet.

Diese Betrachtung ist nun auch ohne weiteres auf das Elektronengitter anwendbar. Daß hier die „Schmelztemperatur", d. h. der Sprungpunkt der Supraleitfähigkeit, um einen Faktor 100 bis 1000 kleiner ist als bei Atomgittern, muß wohl vor allem darauf beruhen, daß die Schmelzwärme ebenfalls wesentlich kleiner ist. In der Tat ist es bis jetzt nicht möglich gewesen, beim Sprungpunkt von Pb überhaupt eine Wärmetönung nachzuweisen[1]), während sich bei dem von Sn eine kleine Anomalie ergibt[2]).

Oberhalb des Sprungpunktes soll, wie gesagt, an Stelle der gitterförmigen Anordnung der Elektronen eine regellose, ähnlich der von Atomen in Flüssigkeiten, treten. Dann muß aber die Größenordnung des Widerstandes durch die Blochschen Betrachtungen angenähert wiedergegeben werden, wenn auch die Elektronen sich nicht ganz so unabhängig voneinander bewegen wie dort vorausgesetzt wurde.

Man wird sich weiter fragen, warum nicht alle Metalle supraleitend werden. Dies kann zunächst daran liegen, daß man in den Experimenten nicht bis zu genügend tiefen Temperaturen vorgedrungen ist; daß es sich also nur um Unterschiede in den Sprungtemperaturen handelt, ähnlich den Unterschieden der Schmelztemperaturen von Atomgittern, die ja auch um einen Faktor 10 voneinander abweichen. Es könnte aber auch sein, daß bei manchen Metallen die Existenz eines in dem Ionengitter stabilen Elektronengitters durch die Stärke der Bindungskräfte oder die zahlenmäßigen Verhältnisse zwischen Leitungselektronen und Ionen unmöglich gemacht wird.

Befriedigend paßt in das hier skizzierte Bild der Einfluß eines Magnetfeldes auf die Supraleitfähigkeit. Bekanntlich hat ein solches die Wirkung,

---

[1]) W. H. Keesom u. N. van den Ende, Proc. Amsterdam **33**, 243, 1930; **34**, 210, 1931; K. Mendelssohn u. F. Simon, ZS. f. phys. Chem. (B) **16**, 72, 1932.

[2]) W. H. Keesom u. N. van den Ende, Proc. Amsterdam **35**, 143, 1932.

die Sprungtemperatur zu erniedrigen, und zwar um so mehr, je größer die Feldstärke ist. Man kann sich leicht vorstellen, daß die schraubenförmige Bewegung, welche den Elektronen im klassischen Modell durch das Magnetfeld aufgezwungen wird, der Temperaturbewegung bei der Zerstörung des Elektronengitters behilflich ist.

Über die Frequenzabhängigkeit der Sprungtemperatur haben kürzlich McLennan und seine Mitarbeiter[1]) Versuche veröffentlicht. Doch ist das Material noch wenig umfangreich, so daß eine Deutung besser bis zu einer weiteren Klärung der Verhältnisse durch das Experiment verschoben wird. Dagegen sei noch erwähnt, daß ein Versuch von McLennan, McLeod und Wilhelm, sowie von Meissner und Steiner[2]), in dem für Elektronen, die von außen auf ein supraleitendes Metall geschossen wurden, keine Zunahme der Durchlässigkeit am Sprungpunkt beobachtet wurde, auf Grund der hier vorgetragenen Anschauungen durchaus verständlich ist. Denn das einfallende Elektron ist ein „Fremdkörper", indem es nicht zum Gitterverband der Leitungselektronen im Metall gehört. Darum genießt es auch nicht die mit solcher Angehörigkeit verbundenen Vorteile bei der Durchquerung des Ionengitters.

Es braucht kaum betont zu werden, daß eine genauere quantitative Ausarbeitung unserer Erörterungen die nächste Aufgabe sein wird. Es wäre auch sehr wünschenswert, die Existenz des Elektronengitters auf irgendeine Weise experimentell nachzuweisen, etwa durch Vergleich des Debye-Scherrer-Diagramms eines Supraleiters ober- und unterhalb der Sprungtemperatur bei sehr genauer Ausmessung der Intensitäten, die sich ja nur wenig unterscheiden werden.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijksuniversiteit.

---

[1]) J. C. McLennan, A. C. Burton, A. Pitt u. J. O. Wilhelm, Phil. Mag. **12**, 707, 1931; Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 52, 1932.

[2]) J. C. McLennan, J. H. McLeod u. J. O. Wilhelm, Trans. Roy. Soc. Canada **23**, 269, 1929; W. Meissner u. K. Steiner, ZS. f. Phys. **76**, 201, 1932.

Zur quantenmechanischen Berechnung von Intensitäten ultraroter Banden.

Von **Kurt Scholz** in Breslau.

(Eingegangen am 26. August 1932.)

Die vorliegende Notiz beschäftigt sich mit der Bestimmung der Intensitäten von Rotationsschwingungsbanden zweiatomiger Moleküle[1]) unter Verwendung des Morseschen Potentials; es wird nur die Annäherung behandelt, daß Rotation und Oszillation einfach übereinandergelagert, nicht gekoppelt sind. Ferner ist angenommen, daß die beiden Zustände, in denen sich das Molekül vor und nach dem Quantensprung befindet, dieselbe Potentialkurve haben. Der Fall verschiedener Potentialkurven bleibt einer zweiten Mitteilung vorbehalten.

§ 1. Die Eigenfunktion.

Die Intensität einer Emissionslinie pro Atom des Anfangszustandes ist in der Quantenmechanik gegeben durch die bekannte Formel

$$J = \frac{64}{3c^3}\, e^2 \pi^4\, \nu_{m,n}^4\, q_{m,n}^2, \tag{1}$$

worin e die Elementarladung, c die Vakuumlichtgeschwindigkeit, $\nu_{m,n}$ die Frequenz der Schwingung und $q_{m,n}$ das Matrizenelement der Koordinate bedeuten. Dieses letztere ist definiert durch

$$q_{m,n} = \int \psi_n\, q\, \overset{*}{\psi}_m\, d\tau. \tag{2}$$

Hierin ist q eine der rechtwinkligen Koordinaten und ψ in unserem Falle die Eigenfunktion des zweiatomigen Moleküls.

Die Herleitung dieser Eigenfunktion entnehmen wir einer Arbeit von Morse[2]). Die Wellengleichung für die Kernbewegung eines zweiatomigen Moleküls mit den Massen M_1 und M_2 und den Ladungen Z_1 und Z_2 ist

$$\Delta\,\psi + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left\{E - \frac{e^2 Z_1 Z_2}{r} + V_e(r)\right\}\psi = 0. \tag{3}$$

Hierin ist $\mu = \dfrac{M_1 \cdot M_2}{M_1 + M_2}$ die reduzierte Masse des Moleküls, r der Kernabstand. Die Kombination der Abstoßungs- und Elektronenenergie kann als potentielle Energie für die Kernbewegung aufgefaßt werden:

$$E(r) = \frac{e^2 Z_1 \cdot Z_2}{r} - V_e(r). \tag{4}$$

---

[1]) Vgl. auch J. L. Dunham, Phys. Rev. **34**, 438, 1929.
[2]) Ph. M. Morse, Phys. Rev. **34**, 57, 1929.

Denkt man sich nun in der Wellengleichung die relativen Koordinaten durch Polarkoordinaten ersetzt, so kommt man durch den Produktansatz

$$\psi = N \cdot \Phi(\varphi) \cdot \Theta(\vartheta) \cdot \frac{R(r)}{r} \tag{5}$$

zum Ziel, worin sich $\Phi(\varphi)$ und $\Theta(\vartheta)$ errechnen als

$$\left.\begin{aligned} \Phi(\varphi) &= e^{ig\varphi}, \\ \Theta(\vartheta) &= \sin^g\vartheta\, P_j^g(\cos\vartheta). \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Hierbei sind g und j ganze Zahlen; ferner ist N ein Normierungsfaktor. Setzt man die erhaltenen Lösungen in die Wellengleichung ein, so erhält man folgende Differentialgleichung für R:

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{j(j+1)R}{r^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\{E - E(r)\}R = 0. \tag{7}$$

Wir setzen der Einfachheit wegen mit Morse die Rotationsquantenzahl j gleich Null, da es uns zunächst auf die Schwingungsniveaus ankommt. Die Schwierigkeit für die Auflösung der Gleichung (7) liegt darin, einen geeigneten Ausdruck für $E(r)$ zu finden. Morse wählt für $E(r)$ folgende geschlossene Form, die er (a. a. O.) eingehend begründet:

$$E(r) = D\,e^{-2a(r-r_0)} - 2\,D\,e^{-a(r-r_0)}. \tag{8}$$

D ist hierin die Dissoziationsarbeit und a eine Konstante, die derart bestimmt werden muß, daß sich die Kurvenwerte den Experimentaldaten anpassen.

Setzt man den genannten Ausdruck für die Potentialenergie in Gleichung (7) ein, so erhält man ($j = 0$):

$$\frac{d^2R}{du^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\{E - De^{-2au} + 2De^{-au}\}R = 0, \tag{9}$$

worin noch $u = r - r_0$ gesetzt wurde.

Die Substitution

$$y = e^{-au} \tag{10}$$

liefert

$$\frac{d^2R}{dy^2} + \frac{1}{y}\frac{dR}{dy} + \frac{8\pi^2\mu}{a^2h^2}\left\{\frac{E}{y^2} + \frac{2D}{y} - D\right\}R = 0, \tag{11}$$

wobei R endlich, eindeutig und stetig sein muß in dem Bereich

$$0 \leqq y \leqq \infty.$$

Setzt man endlich

$$\left.\begin{aligned} R &= e^{-dy}\cdot(2dy)^{b/2}\cdot F(y)\cdot\sqrt{\frac{a}{N_n}},\\ d &= \frac{2\pi}{ah}\sqrt{2\mu D},\\ E &= -\frac{a^2h^2b^2}{32\pi^2\mu},\\ z &= 2dy, \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

so geht (11) über in

$$z\frac{d^2F}{dz^2}+(b+1-z)\frac{dF}{dz}+\left[\frac{8\pi^2\mu D}{a^2dh^2}-\frac{b}{2}-\frac{1}{2}\right]F=0. \tag{13}$$

Diese Gleichung hat als Lösung ein endliches Polynom, wenn

$$\frac{8\pi^2\mu D}{a^2dh^2}-\frac{b}{2}-\frac{1}{2}=n \tag{14}$$

eine ganze Zahl ist. Aus (14) und (12) folgt

$$b=\frac{4\pi}{ah}\sqrt{2\mu D}-1-2n=k-1-2n, \tag{15}$$

worin $k=\frac{4\pi}{ah}\sqrt{2\mu D}>1$ sein muß, um ein diskretes Spektrum zu erhalten. Die positiven Werte von b sind die einzigen, für die R endlich ist in dem Bereich $0\leqq z\leqq\infty$. Das bedeutet, daß n jeden ganzen Wert annehmen kann im Bereiche

$$0\leqq 2n\leqq k-1. \tag{16}$$

Die Lösungen F sind die verallgemeinerten Laguerreschen Polynome

$$F=L^b_{n+b}(z)=\frac{d^b}{dz^b}\left\{e^z\frac{d^{n+b}}{dz^{n+b}}(z^{n+b}e^{-z})\right\}. \tag{17}$$

Hierbei ist zu beachten, daß b im allgemeinen eine gebrochene Zahl ist. Wir haben es also mit einer analytischen Fortsetzung zu tun, die die Reihe der Laguerreschen Polynome mit ganzzahligen Indizes sinngemäß interpoliert.

Setzt man den Normierungsfaktor von R_n: $\sqrt{\frac{a}{N_n}}$, so ist

$$N_n=\int_0^\infty z^{b-1}e^{-z}L^{(b)}_{n+b}(z)\,\overset{*}{L}{}^{(b)}_{n+b}(z)\,dz, \tag{18}$$

und die Funktion R_n hat dann folgende endgültige Gestalt:

$$R_n=\sqrt{\frac{a}{N_n}}e^{-de^{-a(r-r_0)}}\cdot[2de^{-a(r-r_0)}]^{\frac{k-2n-1}{2}}L^{k-2n-1}_{-n+k-1}(2de^{-a(r-r_0)}). \tag{19}$$

Aus (12) und (15) folgen die Eigenwerte der Schwingungsenergie:

$$E_n = -D + \frac{a h}{2\pi}\left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot \sqrt{\frac{2D}{\mu}} - \frac{a^2 h^2}{8\pi^2 \mu}\left(n + \frac{1}{2}\right)^2. \tag{20}$$

Ist $j \neq 0$, so superponiert sich in erster Näherung die Rotationsenergie:

$$E_j = \frac{j(j+1)h^2}{8\pi^2 \mu r_0^2}. \tag{21}$$

§ 2. Die Berechnung der Matrizenelemente.

I. Die allgemeine Form der Matrizenelemente war nach (2):

$$q_{m,m'} = \int \mathring{\psi}_m \, q \, \psi_{m'} \, d\tau,$$

worin die Eigenfunktion ψ_m in unserem Falle die folgende Gestalt hat ($N_{j,g}$ Normierungsfaktor des φ, ϑ-Teiles):

$$\psi_m = e^{igq} \sin^g \vartheta \, P_j^g(\cos\vartheta) \frac{R(r)}{r} N_{j,g}. \tag{22}$$

Ersetzt man nun noch die rechtwinkligen Koordinaten durch Polarkoordinaten gemäß den Formeln

$$\begin{aligned} x &= r \sin\vartheta \cos\varphi, \\ y &= r \sin\vartheta \sin\varphi, \quad d\tau = r^2 \, dr \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \\ z &= r\cos\vartheta, \end{aligned}$$

so lauten die Matrizenelemente:

$$\left.\begin{matrix} x_{m',m} \\ y_{m',m} \\ z_{m',m} \end{matrix}\right\} = \frac{a N_{jg} N_{j'g'}}{\sqrt{N_n N_{n'}}} \int_0^\infty dr \, r e^{-z} z^{\frac{b+b'}{2}} L_{n+b}^{(b)}(z) \mathring{L}_{n'+b'}^{(b')}(z) \int_0^\pi d\vartheta \left\{\begin{matrix} \sin\vartheta \\ \sin\vartheta \\ \cos\vartheta \end{matrix}\right\} \sin^{g+g'+1}\vartheta \, P_j^g(\cos\vartheta)$$
$$\cdot P_{j'}^{g'}(\cos\vartheta) \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi \left\{\begin{matrix} \cos\varphi \\ \sin\varphi \\ 1 \end{matrix}\right\} e^{igq - ig'\varphi}. \tag{23}$$

Setzt man

$$\left.\begin{aligned} &\int_0^\infty dr \, r e^{-z} z^{\frac{b+b'}{2}} L_{n+b}^{(b)}(z) \mathring{L}_{n'+b'}^{(b')}(z) = A_{nn'}, \\ &\int_0^\pi d\vartheta \left\{\begin{matrix} \sin\vartheta \\ \cos\vartheta \end{matrix}\right\} \sin^{g+g'+1}\vartheta \cdot P_j^g(\cos\vartheta) \cdot P_{j'}^{g'}(\cos\vartheta) = \left\{\begin{matrix} B_1 \\ B_2 \end{matrix}\right., \\ &\int_0^{2\pi} d\varphi \left\{\begin{matrix} \cos\varphi \\ \sin\varphi \\ 1 \end{matrix}\right\} e^{i\varphi(g-g')} = \left\{\begin{matrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{matrix}\right. \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

und

$$c_1 = \frac{a N_{j,g} N_{j',g'}}{\sqrt{N_n N_{n'}}},$$

so nehmen die Matrizenelemente folgende Gestalt an:

$$\left.\begin{aligned} x_{m\,m'} &= c_1 A_{n\,n'} B_1 C_1, \\ y_{m\,m'} &= c_1 A_{n\,n'} B_1 C_2, \\ z_{m\,m'} &= c_1 A_{n\,n'} B_2 C_3. \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Die Berechnung der Integrale B_1, B_2, C_1, C_2, C_3 und der Normierungsfaktoren $N_{j,g}$ ist bekannt[1]). Setzt man die Werte in unsere Matrizenelemente ein, bildet das Quadrat der absoluten Beträge und summiert über alle Werte von g, so erhält man

$$\sum_{g=-j}^{+j} |x_{m\,m'}|^2 = \sum_{-j}^{+j} |y_{m,\,m'}|^2 = \sum_{-j}^{+j} |z_{m,\,m'}|^2 = \frac{a^2 A_{n\,n'}^2}{N_n N_{n'}} \cdot \frac{1}{3} j. \tag{26}$$

Die gesamte Intensität einer Emissionslinie (pro Molekül des Ausgangszustandes), die durch die Übergänge $j \to j-1$ und $n \to n'$ hervorgerufen wird, ist also bis auf den Faktor, der in (1) angegeben ist:

$$\frac{a^2 A_{n\,n'}^2}{N_n N_{n'}} \cdot j. \tag{27}$$

II. Zur Bestimmung des Integrals $A_{n\,n'}$ (24) und des zugehörigen Normierungsintegrals (18) brauchen wir einige Kenntnisse über die verallgemeinerten Laguerreschen Polynome $L_{n+b}^{(b)}(z)$. Diese sind folgendermaßen definiert[2]):

$$\left.\begin{aligned} L_{n+b}^{(b)}(z) &= \frac{d^b}{dz^b}\left\{e^z \frac{d^{n+b}}{dz^{n+b}}(z^{n+b} e^{-z})\right\} \\ &= \frac{\Gamma(b+n+1)}{(-1)^b} \sum_{h=0}^{n} (-1)^{n-h} \binom{b+n}{h} \frac{z^{n-h}}{(n-h)!}. \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

Die dazu konjugiert-komplexe Funktion lautet

$$\overset{*}{L}{}_{n+b}^{(b)}(z) = \frac{\Gamma(b+n+1)}{(-1)^{-b}} \sum_{h=0}^{n} (-1)^{n-h} \binom{b+n}{h} \frac{z^{n-h}}{(n-h)!}. \tag{29}$$

Für diese Funktionen hat Fues[3]) folgende erzeugende Funktion hergeleitet:

$$\sum_{\mu=0}^{\infty} \frac{(-1)^{b+n-\mu}}{\Gamma(b+n+1)} L_{n+b}^{(b+n-\mu)}(z)\, t^\mu = e^{-zt}(1+t)^{b+n}. \tag{30}$$

Die zum Konjugiert-Komplexen gehörige erzeugende Funktion ist demnach

$$\sum_{\mu=0}^{\infty} \frac{(-1)^{-b+n-\mu}}{\Gamma(b+n+1)} \overset{*}{L}{}_{n+b}^{(b+n-\mu)}(z)\, t^\mu = e^{-zt}(1+t)^{b+n}. \tag{31}$$

---

[1]) Vgl. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien; Wellenmechanischer Ergänzungsband, Kap. I, § 6 B.

[2]) Ph. M. Morse, l. c.

[3]) E. Fues, Ann. d. Phys. **80**, 375 ff., 1926.

Diese erzeugenden Funktionen haben den Vorteil, daß sie ihre Gültigkeit behalten, wenn b, wie es bei uns der Fall ist, keine ganze Zahl ist. Mit ihrer Hilfe bestimmen wir $A_{nn'}$ und N_n. Es war

$$A_{nn'} = \int_0^\infty dr\, r\, e^{-z} z^{\frac{b+b'}{2}} L_{n+b}^{(b)}(z)\, \mathring{L}_{n'+b'}^{(b')}(z).$$

Wir drücken r und dr durch z und dz aus. Es war

$$r = r_0 + u = r_0 - \frac{\ln y}{a} = r_0 - \frac{\ln z}{a} + \frac{\ln 2d}{a} = \left(r_0 + \frac{\ln 2d}{a}\right) - \frac{\ln z}{a},$$

$$dr = -\frac{dz}{az}.$$

Die Variabilitätsgrenzen für die unabhängigen Variablen der Differentialgleichungen waren

$$\begin{aligned} -\infty &\leqq r - r_0 \leqq +\infty \\ -\infty &\leqq u \leqq +\infty \\ +\infty &\geqq y \geqq 0 \\ +\infty &\geqq z \geqq 0. \end{aligned}$$

Wir benutzen sie als Grenzen des Integrals $A_{nn'}$. Diese Grenzen sind nicht exakt, sondern stellen nur eine Annäherung dar. Wir werden uns mit dem Grad ihrer Genauigkeit noch zu beschäftigen haben.

Es ist also

$$\left.\begin{aligned} A_{nn'} = &+\frac{ar_0 + \ln 2d}{a^2} \cdot \int_0^\infty e^{-z} z^{\frac{b+b'}{2}-1} L_{n+b}^{(b)}(z)\, \mathring{L}_{n'+b'}^{(b')}(z)\, dz \\ &-\frac{1}{a^2} \int_0^\infty \ln z\, e^{-z} z^{\frac{b+b'}{2}-1} L_{n+b}^{(b)}(z)\, \mathring{L}_{n'+b'}^{(b')}(z)\, dz. \end{aligned}\right\} \quad (32)$$

Das Normierungsintegral lautet

$$N_n = \int_0^\infty e^{-z} z^{b-1} L_{n+b}^{(b)}(z)\, \mathring{L}_{n+b}^{(b)}(z)\, dz. \quad (33)$$

Man sieht, daß man N_n aus dem ersten Integral von $A_{nn'}$ erhält, wenn man $n = n'$ setzt. Wir können uns also darauf beschränken, $A_{nn'}$ zu berechnen und beginnen mit dem ersten Integral von $A_{nn'}$:

$$A_1 = \int_0^\infty e^{-z} z^{\frac{b+b'}{2}-1} L_{n+b}^{(b)}(z)\, \mathring{L}_{n'+b'}^{(b')}(z)\, dz. \quad (34)$$

III. Zu seiner Bestimmung gehen wir aus von den genannten erzeugenden Funktionen der Laguerreschen Polynome und machen folgenden Ansatz:

$$F=\sum_{\mu=0}^{\infty}\sum_{\mu'=0}^{\infty}\int_0^{\infty} e^{-z}z^{\frac{b+b'}{2}-1}\frac{(-1)^{b+n-\mu}}{\Gamma(b+n+1)}L_{n+b}^{(n+b-\mu)}(z)\frac{(-1)^{-b'+n'-\mu}}{L(b'+n'+1)}\overset{*}{L}_{n'+b'}^{(n'+b'-\mu')}(z)\,t^{\mu}s^{\mu'}dz$$

$$=\int_0^{\infty} e^{-z}z^{\frac{b+b'}{2}-1}e^{-zt}(1+t)^{b+n}e^{-zs}(1+s)^{b'+n'}dz$$

$$=(1+t)^{b+n}\cdot(1+s)^{b'+n'}\int_0^{\infty} z^{\frac{b+b'}{2}-1}e^{-z(t+s+1)}dz$$

$$=\Gamma\left(\frac{b+b'}{2}\right)\cdot(1+t)^{b+n}\cdot(1+s)^{b'+n'}\cdot(1+t+s)^{-\frac{b+b'}{2}}. \quad (35)$$

Wir setzen $\frac{b+b'}{2}=\delta$ und entwickeln die einzelnen Faktoren bei $s>t$:

$$F=\Gamma(\delta)\sum_{h=0}^{\infty}\sum_{i=0}^{\infty}\sum_{j=0}^{\infty}\sum_{l=0}^{\infty}(-1)^{j}\binom{b+n}{h}\binom{b'+n'}{i}\binom{\delta+j-1}{j}\binom{j}{l}$$
$$\cdot t^{h+l}\cdot s^{i+j-l}. \quad (36)$$

Um nun das in Frage stehende Integral A_1 aufzufinden, müssen wir in der Entwicklung von F den Koeffizienten des Gliedes $t^n s^{n'}$ aufsuchen. Auf der linken Seite erhalten wir dann das gesuchte Integral bis auf einen konstanten Faktor. Auf der rechten Seite haben wir zu setzen

$$h+l=n \text{ und } i+j-l=n'.$$

Nun muß $j\geqq l$ sein, da sonst der Faktor $\binom{j}{l}$ verschwindet. Wir können also weiter setzen

$$j-l=q,$$

worin $q\geqq 0$ ist. Dann wird

$$i+q=n'.$$

Lassen wir l alle Werte von 0 bis n, q alle Werte von 0 bis n' durchlaufen, so erhalten wir damit alle Summanden, die einen Beitrag zu dem Koeffizienten von $t^n s^{n'}$ liefern. Also ist

$$\frac{(-1)^{b-b'}}{\Gamma(b+n+1)\,\Gamma(b'+n'+1)}\cdot\int_0^{\infty} e^{-z}z^{\frac{b+b'}{2}-1}L_{n+b}^{(b)}(z)\,\overset{*}{L}_{n'+b'}^{(b')}(z)\,dz$$

$$=\sum_{l=0}^{n}\sum_{q=0}^{n'}\binom{b+n}{n-l}\binom{b'+n'}{n'-q}\binom{\delta+l+q-1}{l+q}\binom{l+q}{l}(-1)^{l+q}\cdot\Gamma(\delta)$$
$$=\Gamma(\delta)\,f(n,n'). \quad (37)$$

Damit ist an sich das Integral A_1 bestimmt.

Um den erhaltenen Ausdruck zu vereinfachen, formen wir die mit $f(n, n')$ bezeichnete Doppelsumme noch um, und zwar führen wir die Summe über q aus:

$$\left.\begin{aligned}
&\sum_{q=0}^{n'} \binom{b'+n'}{n'-q}\binom{\delta+l+q-1}{l+q}\binom{l+q}{l}(-1)^q = f_1(l, n')\\
&= \binom{b'+n'}{n'}\binom{\delta+l-1}{l}\cdot 1 - \binom{b'+n'}{n'-1}\binom{\delta+l}{l+1}\binom{l+1}{l} + \binom{b'+n'}{n'-2}\binom{\delta+l+1}{l+2}\binom{l+2}{l}\\
&\qquad - + \cdots (-1)^{n'-1}\binom{b'+n'}{1}\binom{\delta+l+n'-2}{l+n'-1}\binom{l+n'-1}{l}\\
&\qquad + (-1)^{n'}\binom{\delta+l+n'-1}{l+n'}\binom{l+n'}{l}\\
&= \frac{(b'+n')(b'+n'-1)\dots(b'+1)}{n'!}\cdot\frac{(\delta+l-1)(\delta+l-2)\dots(\delta+1)\delta}{l!}\cdot 1\\
&- \frac{(b'+n')(b'+n'-1)\dots(b'+2)}{(n'-1)!}\cdot\frac{(\delta+l)(\delta+l-1)\dots(\delta+1)\delta}{(l+1)!}\frac{l+1}{1!}\\
&+ \frac{(b'+n')(b'+n'-1)\dots(b'+3)}{(n'-2)!}\cdot\frac{(\delta+l+1)(\delta+l)\dots\delta}{(l+2)!}\cdot\frac{(l+1)(l+2)}{2!}\\
&\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\\
&(-1)^{n'-1}(b'+n')\frac{(\delta+l+n'-2)(\delta+l+n'-3)\dots\delta}{(l+n'-1)!}\cdot\frac{(l+1)(l+2)\dots(l+n'-1)}{(n'-1)!}\\
&+ (-1)^{n'}\cdot 1\cdot\frac{(\delta+l+n'-1)(\delta+l+n'-2)\dots\delta}{(l+n')!}\cdot\frac{(l+1)(l+2)\dots(l+n')}{n'!}\\
&= (-1)^{n'}\frac{1}{l!}\left\{\frac{(\delta+l+n'-1)(\delta+l+n'-2)\dots\delta}{n'!} - \frac{(\delta+l+n'-2)\dots\delta}{(n'-1)!}\frac{b'+n'}{1!}\right.\\
&\left. + - \cdots + (-1)^{n'}\frac{(b'+n')(b'+n'-1)\dots(b'+1)}{n'!}\cdot\frac{(\delta+l-1)(\delta+l-2)\dots\delta}{1}\right\}\\
&= (-1)^{n'}\frac{1}{l!}\frac{(\delta+l+n'-1)(\delta+l+n'-2)\dots\delta}{n'!}\left\{1 - \frac{(b'+n')n'}{1!(\delta+l+n'-1)}\right.\\
&\left. + \frac{(b'+n')(b'+n'-1)n'(n'-1)}{2!(\delta+l+n'-1)(\delta+l+n'-2)} - + \cdots (-1)^{n'}\frac{(b'+n')(b'+n'-1)\dots(b'+1)n'(n'-1)\dots 1}{n'!(\delta+l)(\delta+l+1)\dots(\delta+l+n'-1)}\right\}.
\end{aligned}\right\} \quad (38)$$

Die geschweifte Klammer ist eine hypergeometrische Reihe. Der allgemeine Typus einer solchen Reihe ist bekanntlich

$$F(a, b, c; z) = 1 + \frac{a\cdot b}{1!\,c}z + \frac{a(a+1)b(b+1)}{2!\,c(c+1)}z^2 + \frac{a(a+1)(a+2)b(b+1)(b+2)}{3!\,c(c+1)(c+2)}z^3 \dots$$

Setzt man hierin $z = 1$, so erhält man die Funktion $F(a, b, c, 1)$. Für diese Funktion gilt folgende Formel:

$$F(a, b, c, 1) = \frac{\Gamma(c)\,\Gamma(c-a-b)}{\Gamma(c-a)\,\Gamma(c-b)}\,^{1}).$$

Diese Formel wenden wir auf unsere Klammer an, die folgende hypergeometrische Funktion darstellt:

$$F(-b'-n',\ -n',\ -\delta-l-n'+1,\ 1).$$

Unter Berücksichtigung der bekannten Formeln

$$\Gamma(z+p) = z(z+1)(z+2)\dots(z+p-1)\cdot\Gamma(z),$$

$$\Gamma(z)\,\Gamma(1-z) = \frac{\pi}{\sin(\pi z)}$$

geht die geschweifte Klammer nach kurzer Rechnung über in

$$F(-b'-n',\ -n',\ -\delta-l-n'+1;\ 1)$$

$$= \frac{1}{(-1)^{n'}}\,\frac{(b'+1-\delta-l)(b'+2-\delta-l)\dots(b'+n'-\delta-l)}{(\delta+l)(\delta+l+1)\dots(\delta+l+n'-1)}$$

und damit ergibt sich für die Summe über q, die in (38) mit $f_1(l, n')$ bezeichnet wurde:

$$f_1(l, n') = \binom{b'+n'-\delta-l}{n'}\binom{\delta+l-1}{l}. \tag{39}$$

Setzen wir das in dem Ausdruck für $f(n, n')$ in (37) ein, so erhalten wir nur noch eine Summe über l:

$$f(n, n') = \sum_{l=0}^{n}\binom{b+n}{n-l}\binom{b'+n'-\delta-l}{n'}\binom{\delta+l-1}{l}(-1)^l. \tag{40}$$

Wir setzen hierin die Werte für b, b' und δ ein:

$$\begin{aligned} b &= k-1-2n \\ b' &= k-1-2n' \end{aligned} \qquad \delta = \frac{b+b'}{2} = k-1-n-n', \tag{41}$$

und erhalten:

$$f(n, n') = \sum_{l=0}^{n}(-1)^l\binom{k-1-n}{n-l}\binom{n-l}{n'}\binom{k-2-n-n'+l}{l}. \tag{42}$$

Aus dem mittleren Binominalkoeffizienten folgt, daß $f(n, n')$ nur dann von 0 verschieden ist, wenn

$$0 \leqq l \leqq n-n'$$

---

[1]) Siehe E. T. Whittaker, G. N. Watson, Modern Analysis, S. 2807.

ist. Daraus folgt noch $n' \leqq n$. Diese Bedingung $n' \leqq n$ ist eine Folge der Annahme $t < s$. Hätten wir $s < t$ vorausgesetzt, so hätten wir als Bedingung $n \geqq n'$ erhalten, da dann in der gesamten Rechnung und auch im Resultat n und n' nur ihre Rollen vertauschen.

Wir betrachten weiter die noch übrige Summe über l in (41), die wir nur noch von $l = 0$ bis $l = n - n'$ laufen zu lassen brauchen. Diese Summe läßt sich in genau derselben Weise umformen wie die erste Summe über q. Wir denken uns diese Summe wieder ausgeschrieben und in geeigneter Weise zusammengefaßt; dann ergibt sich

$$f(n, n') = \frac{(k-1-n)(k-2-n)\dots(k-2n)}{(n-n')!\,n'!}\left\{1 - \frac{(k-1-n-n')(n-n')}{1!\,(k-2n)}\right.$$
$$\left. + \frac{(k-1-n-n')(k-n-n')(n-n')(n-n'-1)}{2!\,(k-2n)(k-2n+1)} - + \dots\right\}. \quad (43)$$

Die Klammer stellt wieder eine hypergeometrische Reihe dar von der Form

$$F(k-1-n-n', n'-n, k-2n; 1) = \frac{\Gamma(k-2n)\,\Gamma(1)}{\Gamma(1-(n-n'))\,\Gamma(k-2n+n-n')}. \quad (44)$$

Da die Γ-Funktion bei $0, -1, -2, \dots$ Pole erster Ordnung hat, ist

$$\frac{1}{\Gamma(1-(n-n'))} = 0$$

für $n > n'$. Da die übrigen Γ-Funktionen von 0 verschieden und endlich sind, und ferner die Ungleichung $n' \leqq n$ gilt, ist der Wert von $f(n, n')$ und damit der von A_1 nur dann von 0 verschieden, wenn $n = n'$ ist. A_1 ist also gleich dem Normierungsintegral und hat nach (34), (37), (41), (43), (44) den Wert

$$A_1 = \begin{cases} 0 & \text{für } n \neq n' \\ [\Gamma(k-n)]^2\,\Gamma(k-1-2n)\binom{k-1-n}{n} & \text{„ } n = n'. \end{cases} \quad (45)$$

Das Normierungsintegral lautet also in Übereinstimmung mit A_1:

$$N_n = [\Gamma(k-n)]^2\,\Gamma(k-1-2n)\binom{k-1-n}{n} \quad (46)$$

Nachzutragen ist noch, daß für die mehrfach angewandte Formel

$$F(a, b, c; 1) = \frac{\Gamma(c)\,\Gamma(c-a-b)}{\Gamma(c-a)\,\Gamma(c-b)}$$

die Voraussetzung $\Re(c-a-b) > 0$ erfüllt sein muß. Es ist leicht einzusehen, daß diese Bedingung in jedem unserer Fälle erfüllt ist.

IV. Zur Berechnung von $A_{nn'}$ ist noch folgendes Integral auszuführen:

$$A_3 = \int_0^\infty \ln z\, e^{-z} z^{\frac{b+b'}{2}-1} L_{n+b}^{(b)}(z)\, \mathring{L}_{n'+b'}^{(b')}(z)\, dz. \tag{47}$$

Wir benutzen wieder die von Fues hergeleitete erzeugende Funktion der Laguerreschen Polynome und machen folgenden Ansatz:

$$G = \sum_{\mu=0}^{\infty}\sum_{\mu'=0}^{\infty} \int_0^\infty \ln z e^{-z} z^{\frac{b+b'}{2}-1} \frac{(-1)^{b+n-\mu}}{\Gamma(b+n-1)} L_{n+b}^{(b+n-\mu)}(z) \frac{(-1)^{-b'+n'-\mu'}}{\Gamma(b'+n'-1)} \mathring{L}_{n'+b'}^{(b'+n'-\mu')}(z)\, t^\mu s^{\mu'}\, dz$$

$$= \int_0^\infty e^{-z} \cdot \ln z \cdot z^{\frac{b+b'}{2}-1} e^{-zt} (1+t)^{b+n} \cdot e^{-zs} (1+s)^{b'+n'}\, dz. \tag{48}$$

Wir substituieren

$$z(1+t+s) = x; \quad dz = dx(1+t+s)^{-1}; \quad \delta = \frac{b+b'}{2}$$

und erhalten:

$$G = (1+t)^{b+n} \cdot (1+s)^{b'+n'} \cdot \int_0^\infty [\ln x - \ln(1+s+t)] e^{-x} \cdot x^{\delta-1} \cdot (1+s+t)^{-\delta} \cdot dx$$

$$= (1+t)^{b+n} \cdot (1+s)^{b'+n'} \cdot (1+s+t)^{-\delta} \cdot \int_0^\infty \ln x \cdot e^{-x} \cdot x^{\delta-1}\, dx$$

$$- (1+t)^{b+n} \cdot (1+s)^{b'+n'} \cdot (1+s+t)^{-\delta} \cdot \ln(1+s+t) \cdot \int_0^\infty e^{-x} x^{\delta-1}\, dx$$

$$= \frac{d\Gamma(\delta)}{d\delta} (1+t)^{b+n} \cdot (1+s)^{b'+n'} \cdot (1+t+s)^{-\delta}$$

$$- \Gamma(\delta)(1+t)^{b+n}(1+s)^{b'+n'} \cdot (1+s+t)^{-\delta} \cdot \ln(1+t+s)$$

$$= \frac{d\Gamma(\delta)}{d\delta} \cdot g_1 - \Gamma(\delta) \cdot g_2. \tag{49}$$

Wir müssen nun g_1 und g_2 nach Potenzen von s und t entwickeln. Die Entwicklung von g_1 können wir uns ersparen, da sie identisch ist mit der Entwicklung von F bei der Berechnung von A_1 [vgl. (35)]. Es bleibt also die Berechnung von g_2, das sich von g_1 nur durch den Faktor $\ln(1+s+t)$ unterscheidet:

$$\ln(1+s+t) = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} (-1)^{m-1} \frac{1}{m} \binom{m}{p} t^p s^{m-p} \quad (\text{wenn } s > t)$$

$$g_2 = \sum_{h=0}^{\infty}\sum_{i=0}^{\infty}\sum_{j=0}^{\infty}\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{p=0}^{\infty} (-1)^{j+m-1} \binom{b+n}{h}\binom{b'+n'}{i}\binom{\delta+j-1}{j}\binom{j}{l}\binom{m}{p}\frac{1}{m} \cdot t^{h+l+p} s^{i+j+m-l-p}. \tag{50}$$

In dieser sechsfachen Summe haben wir wieder das Glied $t^n s^{n'}$ aufzusuchen. Zunächst setzen wir noch $m = g + 1$. Dann läuft auch g von 0 bis ∞ und es wird

$$\sum_{h=0}^{\infty}\sum_{i=0}^{\infty}\sum_{j=0}^{\infty}\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{g=0}^{\infty}\sum_{p=0}^{\infty}(-1)^{j+g}\binom{b+n}{h}\binom{b'+n'}{i}\binom{\delta+j-1}{j}\binom{j}{l}\binom{g+1}{p}\frac{1}{g+1}t^{h+l+p}s^{i+j+g+1-l-p}. \quad (51)$$

Um das Glied $t^n s^{n'}$ zu finden, setzen wir

$$h + l + p = n, \quad i + j + g + 1 - l - p = n'.$$

Ferner setzen wir

$$j - l = q, \quad g + 1 - p = r,$$

also

$$q + r + i = n'.$$

Dieser Ansatz ist berechtigt, da nur solche Glieder einen von 0 verschiedenen Faktor liefern, für die $j - l \geqq 0$ und $g + 1 - p \geqq 0$ ist $\left[\text{infolge der Faktoren } \binom{j}{l} \text{ und } \binom{g+1}{p}\right]$. Es sind also auch q und r positive Zahlen. Wir erfassen mithin alle Glieder, die zum Koeffizienten von $s^{n'} t^n$ einen Beitrag liefern, wenn wir p von 0 bis n, l von 0 bis $n - p$, r von 0 bis n', q von 0 bis $n' - r$ laufen lassen. Wir erhalten, wenn $g_2(n, n')$ den Koeffizienten von $t^n s^{n'}$ bezeichnet:

$$g_2(n, n') = \sum_{r=0}^{n'}{}'\sum_{q=0}^{n'-r}\sum_{p=0}^{n}\sum_{l=0}^{n-p}(-1)^{l+q+r+p-1}\binom{b+n}{n-l-p}\binom{b'+n'}{n'-q-r}\binom{\delta+l+q-1}{l+q}\binom{l+q}{l}\binom{r+p}{p}\frac{1}{r+p}. \quad (52)$$

Der Strich an der Summe über r soll andeuten, daß für $p = 0$ der Wert $r = 0$ ausfällt; denn infolge der Gleichung

$$g + 1 - p = r$$

ist ein gleichzeitiges Verschwinden von p und r unmöglich, da g dann den Wert -1 hätte.

Wir rechnen zunächst wieder die Summe über q aus. Die Rechnung verläuft genau wie bei den bisherigen Summenberechnungen. Durch Umgruppierung tritt als Faktor eine hypergeometrische Reihe auf, die sich als ein Quotient von Γ-Funktionen darstellen läßt. Bezeichnen wir die Summe über q mit S_q, so ergibt sich für sie

$$S_q = \binom{\delta + l - 1}{l}\binom{n - l}{n' - r} \quad (53)$$

und damit für $g_2(n, n')$:

$$g_2(n, n') = \sum_{r=0}^{n'}{}'\sum_{p=0}^{n}\sum_{l=0}^{n-p}(-1)^{l+r+p-1}\binom{b+n}{n-l-p}\binom{\delta+l-1}{l}\binom{n-l}{n'-r}\binom{r+p}{p}\frac{1}{r+p}. \quad (54)$$

Um den Strich an der Summe über r wegzulassen, zerlegen wir die Summe:

$$g_2(n,n') = \sum_{r=1}^{n'}\sum_{l=0}^{n}(-1)^{l+r-1}\binom{b+n}{n-l}\binom{\delta+l-1}{l}\binom{n-l}{n'-r}\frac{1}{r}$$
$$+\sum_{r=0}^{n'}\sum_{p=1}^{n}\sum_{l=0}^{n-p}(-1)^{l+r+p-1}\binom{b+n}{n-l-p}\binom{\delta+l-1}{l}\binom{n-l}{n'-r}\binom{r+p}{p}\frac{1}{r+p}. \quad (55)$$

Nun werden sukzessive sämtliche Summen nach dem mehrfach beschriebenen Verfahren ausgerechnet, und zwar zunächst die Summe über r in der dreifachen Summe. Sie ergibt, wenn wir sie mit S_r bezeichnen:

$$S_r = \frac{1}{p}\binom{n-l-p}{n'} \quad (56)$$

oder in (55) eingesetzt, wenn man die obere Grenze von l den Binominalkoeffizienten anpaßt,

$$g_2(n,n') = \sum_{r=1}^{n'}\sum_{l=0}^{n-n'+r}(-1)^{l+r-1}\binom{b+n}{n-l}\binom{\delta+l-1}{l}\binom{n-l}{n'-r}\frac{1}{r}$$
$$+\sum_{p=1}^{n}\sum_{l=0}^{n-n'-p}(-1)^{l+p-1}\binom{b+n}{n-l-p}\binom{\delta+l-1}{l}\binom{n-l-p}{n'}\cdot\frac{1}{p}. \quad (57)$$

Ebenso führen wir die Summe über l in der ersten Doppelsumme aus und erhalten, wenn wir sie mit S_l bezeichnen:

$$S_l = \binom{b+n}{n'-r}\cdot\binom{r}{n-n'+r}, \quad (58)$$

wobei sich in der Rechnung noch als Nebenbedingung ergibt:

$$r \geqq n'-n. \quad (59)$$

Da aber weiterhin $r>0$ ist, folgt für die erste Doppelsumme

$$n' > n. \quad (60)$$

Unter Verwendung dieser Resultate nimmt (57) folgende Form an:

$$g_2(n,n') = \sum_{r=n'-n}^{n'}(-1)^{r-1}\cdot\binom{b+n}{n'-r}\binom{r}{n-n'+r}\frac{1}{r}$$
$$+\sum_{p=1}^{n}\sum_{l=0}^{n-n'-p}\binom{b+n}{n-l-p}\binom{\delta+l-1}{l}\binom{n-l-p}{n'}\frac{1}{p}(-1)^{l+p-1}. \quad (61)$$

Auch die erste Summe über r läßt sich nach der üblichen Methode berechnen; man erhält, wenn wir ihren Wert mit $\overline{S}_r$ bezeichnen und (41) beachten:

$$\overline{S}_r = (-1)^{n'-n+1}\frac{1}{n'-n}\binom{k-n'-1}{n}. \quad (62)$$

(61) wird also

$$g_2(n,n') = (-1)^{n'-n+1}\cdot\frac{1}{n'-n}\cdot\binom{k-n'-1}{n} + \sum_{p=1}^{n}\sum_{l=0}^{n-n'-p}\binom{b+n}{n-l-p}\binom{\delta+l-1}{l}\binom{n-l-p}{n'}\frac{1}{p}(-1)^{l+p-1}, \quad (63)$$

worin *für den ersten Summanden* nach (60) $n' > n$ gilt. In jedem anderen Fall verschwindet dieser erste Teil.

Nun bleibt nur noch die restliche Doppelsumme in (63) zu berechnen übrig. Schon die Berechnung der Summe über l liefert einen einfachen Wert für die ganze Doppelsumme. Es stellt sich nämlich nach den üblichen Umrechnungen heraus, daß die Summe über l nur dann von 0 verschieden ist, wenn $n' + p - n = 0$ ist. In diesem Fall ist die Summe über l:

$$\overline{S}_l = \binom{k-n-1}{n'}, \quad (64)$$

und für die Doppelsumme in (63), die wir vorübergehend mit S_2 bezeichnen wollen, ergibt sich, da $p = n - n'$:

$$S_2 = (-1)^{n-n'+1}\frac{1}{n-n'}\binom{k-n-1}{n'}, \quad (65)$$

worin infolge $p > 0$ die Bedingung gilt:

$$n > n'. \quad (66)$$

Mithin haben wir als endgültiges Resultat für $g_2(n,n')$ erhalten:

$$g_2(n,n') = \underbrace{(-1)^{n'-n+1}\cdot\frac{1}{n'-n}\binom{k-n'-1}{n}}_{n'>n} + \underbrace{(-1)^{n-n'+1}\frac{1}{n-n'}\binom{k-n-1}{n'}}_{n>n'}. \quad (67)$$

Hierin ist der erste Summand nur dann von 0 verschieden, wenn $n' > n$ ist, und der zweite Summand nur dann, wenn $n > n'$ ist. Es besteht also nur ein rein formeller Unterschied zwischen beiden Summanden und wir können das Resultat folgendermaßen zusammenfassen:

Ist n die größere, n' die kleinere Oszillationsquantenzahl, dann gilt:

$$g_2(n,n') = (-1)^{n-n'+1}\cdot\frac{1}{n-n'}\cdot\binom{k-n-1}{n'}. \quad (68)$$

Damit haben wir alle Hilfsmittel erhalten, die zur Bestimmung von A_2 nötig sind. Es ist nach (48), (49):

$$\frac{(-1)^{b-b'}}{\Gamma(b+n+1)\,\Gamma(b'+n'+1)}\cdot\int_0^\infty \ln z\, e^{-z}\cdot z^{\frac{b+b'}{2}-1} L_{n+b}^{(b)}(z)\,\mathring{L}_{n'+b'}^{(b')}(z)\,dz = \frac{d\Gamma(\delta)}{d\delta}\cdot g_1(n,n') - \Gamma(\delta)\cdot g_2(n,n'). \quad (69)$$

Ferner haben wir gesehen, daß $g_1(n, n')$ mit der Funktion $f(n, n')$, die wir zur Berechnung von A_1 brauchten, identisch ist [vgl. (43), (44), (45)]:

$$g_1(n, n') = f(n, n') = \begin{cases} \binom{k-1-n}{n} & \text{für} \quad n = n' \\ 0 & \text{„} \quad n \neq n' \end{cases}, \tag{70}$$

und es war endlich nach (68):

$$g_2(n, n') = \begin{cases} 0 & \text{für} \quad n = n' \\ (-1)^{n-n'+1} \cdot \dfrac{1}{n-n'} \cdot \binom{k-n-1}{n'} & \text{„} \quad n > n' \end{cases}. \tag{71}$$

Setzt man diese Werte in (69) ein, so erhält man nach (47) und (41):

$$A_2 = \begin{cases} -\Gamma(b+n+1)\,\Gamma(b'+n'+1)\,\Gamma(\delta)\,\dfrac{(-1)^{n-n'+1}}{n-n'}\binom{k-n-1}{n'} & \text{für } n > n' \\ [\Gamma(b+n+1)]^2\,\dfrac{d\,\Gamma(\delta)}{d\,\delta}\binom{k-n-1}{n} & \text{„ } n = n' \end{cases}. \tag{72}$$

V. Für $A_{nn'}$ schließlich erhalten wir, wenn wir gleichzeitig für b, b' und δ die Werte (41) einsetzen, nach (32), (45), (72):

$$A_{nn'} = \begin{cases} \dfrac{(-1)^{n-n'+1}}{a^2(n-n')}\,\Gamma(k-n)\,\Gamma(k-n')\,\Gamma(k-1-n-n')\binom{k-n-1}{n'} & \text{für } n > n' \\ \dfrac{[\Gamma(k-n)]^2}{a^2}\left\{(a r_0 + \ln 2\,d)\,\Gamma(k-2n-1) - \dfrac{d\,\Gamma(k-2n-1)}{d\,(k-2n-1)}\right\}\binom{k-n-1}{n} & \text{für } n = n' \end{cases}. \tag{73}$$

Das Normierungsintegral endlich war nach (46):

$$N_n = [\Gamma(k-n)]^2\,\Gamma(k-2n-1)\binom{k-1-n}{n}. \tag{74}$$

Zur Bestimmung der Intensität haben wir nach (27) den Ausdruck $\dfrac{a^2 A_{n,n'}^2}{N_n N_{n'}}$ zu bilden:

$$\left.\begin{aligned} \frac{a^2 A_{n,n'}^2}{N_n N_{n'}} &= \frac{1}{a^2} \cdot \frac{\Gamma(k-1-n-n')}{\Gamma(k-1-2n)} \cdot \frac{\Gamma(k-1-n-n')}{\Gamma(k-1-2n')} \\ &\quad \cdot \frac{\binom{k-n-1}{n'}}{\binom{k-n-1}{n}} \cdot \frac{\binom{k-n-1}{n'}}{\binom{k-n'-1}{n'}} \frac{1}{(n-n')^2} \quad (n > n'), \\ \frac{a^2 A_{n,n}^2}{N_n^2} &= \left\{a r_0 + \ln 2\,d - \frac{d \ln \Gamma(k-2n-1)}{dk}\right\}^2 \frac{1}{a^2} \quad \text{für} \quad n = n'. \end{aligned}\right\} \tag{75}$$

Den Ausdruck für $n > n'$ kann man unter Anwendung der bekannten Formel

$$\Gamma(z+p) = z(z+1)(z+2)\ldots(z+p-1)\,\Gamma(z)$$

noch weiter umformen und erhält als endgültiges Resultat:

$$\frac{a^2 A^2_{n,n'}}{N_n N_{n'}} = \frac{1}{a^2}\cdot\frac{1}{(n-n')^2}\cdot\frac{(k-1-2n')(k-1-2n)}{(k-1-n-n')^2}\cdot\frac{\binom{n}{n'}}{\binom{k-n'-1}{n-n'}} \quad \text{für } n > n'. \tag{76}$$

Das Resultat für den Fall $n' > n$ erhält man, indem man in (76) n und n' vertauscht.

§ 3. Diskussion des Resultats.

Als endgültigen Ausdruck der Gesamtintensität in der Rotationsschwingungsbande und der reinen Rotationsbande (pro Molekül des Ausgangszustandes) haben wir mithin die geschlossenen Formeln erhalten:

$$\left.\begin{aligned} J^{j,(j-1)}_{n,n'} &= \frac{64}{3c^3} e^2\pi^4 \frac{1}{a^2}\nu^4_{m,m'}\cdot j\,\frac{1}{(n-n')^2}\,\frac{(k-1-2n)(k-1-2n')}{(k-1-n-n')^2}\,\frac{\binom{n}{n'}}{\binom{k-n'-1}{n-n'}} && \text{für } n > n', \\ J^{j,(j-1)}_{n,n} &= \frac{64}{3c^3} e^2\pi^4 \frac{1}{a^2}\nu^4_{m,m'}\cdot j\left\{ar_0 + \ln 2d - \frac{d\ln\Gamma(k-1-2n)}{dk}\right\}^2 && \text{für } n = n'. \end{aligned}\right\} \tag{77}$$

Hierin ist j die größere der beiden Rotationsquantenzahlen. Ist j die kleinere, so tritt anstatt j als Faktor $j+1$ auf. $J^{j,j'}_{n,n'}$ ist natürlich 0, wenn in keiner Quantenzahl ein Sprung erfolgt. Dafür sorgt der Faktor $\nu_{m,m'}$.

Da die Abhängigkeit der Intensitäten von der Rotationsquantenzahl in unseren Formeln identisch ist mit der bekannten, zuerst von Fowler[1]), London und Hönl[2]) abgeleiteten, wollen wir uns darauf beschränken, die Intensitäten in Abhängigkeit von n und n' zu untersuchen, und setzen daher $j = 1$.

Wir haben also folgende Formel zu diskutieren:

$$J^{1,0}_{n,n'} = \alpha\,\nu^4_{\substack{n,n'\\1,0}}\,\frac{1}{(n-n')^2}\,\frac{(k-1-2n)(k-1-2n')}{(k-1-n-n')^2}\,\frac{\binom{n}{n'}}{\binom{k-n'-1}{n-n'}}, \tag{78}$$

worin α folgende Konstante bedeutet:

$$\alpha = \frac{64}{3c^3} e^2\pi^4 \frac{1}{a^2}. \tag{79}$$

Die Werte für $\nu_{\substack{n,n'\\1,0}}$ berechnen wir aus den erhaltenen Eigenwerten. Es ist:

$$\nu_{\substack{n,n'\\1,0}} = \frac{E_{n,1} - E_{n',0}}{h}, \tag{80}$$

[1]) R. H. Fowler, Phil. Mag. **49**, 1272, 1925.
[2]) F. London u. H. Hönl, ZS. f. Phys. **33**, 803, 1923.

und dabei war nach (20), (21):

$$E_{n,j} = -D + \frac{ah}{2\pi}\sqrt{\frac{2D}{\mu}}\left(n+\frac{1}{2}\right) - \frac{a^2h^2}{8\pi^2\mu}\left(n+\frac{1}{2}\right)^2 + \frac{j(j+1)h^2}{8\pi^2\mu r_0^2}. \quad (81)$$

Mithin folgt:

$$\nu_{\substack{n,n'\\1,0}} = \frac{a}{2\pi}\sqrt{\frac{2D}{\mu}}(n-n') - \frac{a^2h}{8\pi^2\mu}(n^2-n'^2+n-n') + \frac{h}{4\pi^2\mu r_0^2}$$
$$= (n-n')\left\{\beta - \gamma(n+n'+1)\right\} + \frac{h}{4\pi^2\mu r_0^2}. \quad (82)$$

Es ist also $\nu_{\substack{n,n'\\1,0}}$ in erster Näherung proportional $n-n'$. Da ferner, wie man aus den Morseschen Zahlenwerten berechnet, k über n und n' überwiegt, können wir in rohester Näherung $J_{nn'}$ folgendermaßen schreiben:

$$J_{nn'} \sim C(n-n')^2 \frac{1}{k^{n-n'}}\frac{n!}{n'!} = C(n-n')^2 e^{-(n-n')\ln k}\frac{n!}{n'!}. \quad (83)$$

Danach kann man sich schon ein ungefähres Bild von dem Verlauf der Intensität machen. Man sieht, daß für wachsendes $(n-n')\,J_{nn'}$ bald stark abnehmen wird; denn die Exponentialfunktion überwiegt in ihrem Wachstum jede noch so hohe Potenz. Wo jedoch das Maximum der Intensität liegt, kann man ohne genauere Kenntnis der Zahlenwerte nicht sagen. Man sieht weiter, daß für konstantes $n-n'$ und für wachsende Werte von n die Intensität wächst, solange die Näherungen gelten.

Um uns ein genaueres Bild von dem Verlauf der Intensität zu verschaffen, rechnen wir die verschiedenen Werte für einen Fall exakt aus, und zwar wählen wir als Beispiel das CO-Molekül im Grundzustand. Die Werte für a und D können wir aus der Tabelle von Morse (l. c.) entnehmen. Danach ist in absoluten Einheiten:

$$\left.\begin{aligned} a &= 2{,}29\cdot 10^8\ [1/\mathrm{cm}],\\ D &= h\cdot c\cdot 91600\ [\mathrm{erg}]. \end{aligned}\right\} \quad (84)$$

Nun war nach (15):

$$k = \frac{4\pi}{ah}\sqrt{2\mu D}.$$

Hierin ist μ beim Kohlenoxydmolekül CO:

$$\mu = 11{,}307\cdot 10^{-24}\ \mathrm{g}.$$

Es folgt also für k:

$$k = 169{,}081. \quad (85)$$

Mit diesem Wert können wir zunächst die Genauigkeit der Grenzen kontrollieren, die wir bei dem Integral $A_{nn'}$ hatten ansetzen müssen. Es war nach (10), (12):

$$z = 2de^{-a(r-r_0)} = ke^{-a(r-r_0)}.$$

Für $r = \infty$ ist $z = 0$, für $r = 0$ ist aber $z = k\,e^{a r_0}$. Wir hatten als obere Grenze für z den Wert ∞ wählen müssen, um das Integral $A_{n\,n'}$ allgemein berechnen zu können. Der Grad der Genauigkeit dieser Grenze hängt also von k, a und r_0 ab. Setzen wir unsere Werte für CO ein, so erhalten wir als exakten Wert für die obere Grenze 2200.25 unter Benutzung des ebenfalls von Morse gegebenen Wertes $r_0 = 1{,}15 \cdot 10^{-8}$. Man sieht, daß der genauere Wert der oberen Grenze groß genug ist, um den Ansatz $z = \infty$ zu rechtfertigen.

Mit dem erhaltenen Wert für k können wir nun die Intensitäten für die verschiedenen Schwingungsbandenlinien von CO berechnen. In der unten stehenden Tabelle sind einige Werte angegeben. Sie sind berechnet nach den Formeln (78) und (82)[1]:

$$\left.\begin{aligned} &\text{mit} \quad \nu_{n,n'} = \beta\,(n - n') - \gamma\,(n^2 - n'^2 + n - n') \\ &\beta = 0{,}613 \cdot 10^{14},\ \gamma = 0{,}0038 \cdot 10^{14}. \end{aligned}\right\} \tag{86}$$

$$\left.\begin{aligned} J_{n,n'} = \alpha\,\nu^4_{n,n'} \frac{1}{(n-n')^2} \frac{(k-1-2n)(k-1-2n')}{(k-1-n-n')^2} \cdot \frac{\binom{n}{n'}}{\binom{k-n'-1}{n-n'}}; \\ \alpha = 3{,}363 \cdot 10^{-64}. \end{aligned}\right\} \tag{87}$$

Die Werte für die Intensitäten sind angegeben in Einheiten der Intensität der Linie, die dem Übergang $n = 1 \to 0$ entspricht: $J_{1,0} = 0{,}268 \cdot 10^{-10}$.

$n \to n'$	$\nu_{n,n'} \cdot 10^{-14}$	$\frac{J_{n,n'}}{J_{1,0}}$
$1 \to 0$	0,605	1
$2 \to 0$	1,207	0,046 4
$3 \to 0$	1,801	0,001 3
$4 \to 0$	2,387	0,000 004
$5 \to 0$	2,964	$0{,}5 \cdot 10^{-6}$
$2 \to 1$	0,598	1,987 8
$3 \to 1$	1,184	0,133 3
$4 \to 1$	1,771	0,006 9
$5 \to 1$	2,346	0,000 02
$3 \to 2$	0,591	2,763
$4 \to 2$	1,173	0,261
$5 \to 2$	1,748	0,017
$4 \to 3$	0,583	3,521
$5 \to 3$	1,158	0,417
$5 \to 4$	0,575	4,182
$6 \to 5$	0,567	4,651
$40 \to 39$	0,313	3,882

[1]) Das letzte Glied in (82) ist vernachlässigt.

Man sieht, daß die erhaltenen Zahlenwerte das bestätigen, was wir bereits allgemein über den Verlauf der Intensität gesagt haben. Für konstantes n' und wachsende Werte von $n - n'$ nimmt die Intensität zunächst stark ab. Für konstante Werte von $n - n'$ und wachsendes n nimmt die Intensität zunächst zu[1]). Wie man aus dem Übergang $40 \to 39$ ersieht, fällt sie später wieder.

Der größte Wert, den n annehmen kann, ist $n = 84$; denn n ist in folgende Grenzen eingeschlossen:

$$0 \leqq n \leqq \left[\frac{k-1}{2}\right] = 84.$$

Es sei hier nochmals betont, daß die durch (77), (78), (87) dargestellten Intensitäten der Emissionslinien sich auf *ein* Molekül des *unentarteten* Ausgangszustandes beziehen. Die Summation in (26) berücksichtigt die Entartung. Um die *beobachteten* Intensitäten zu erhalten, müssen die Ausdrücke also noch mit den Anzahlen $Z_{n,j,g}$ der Moleküle im Ausgangszustand (n, j, g) multipliziert werden. Dabei ist:

$$Z_{n,j,g} = \frac{1}{2j+1} \cdot Z_{n,j} = \frac{Z \cdot e^{-\frac{E_{n,j}}{\varkappa T}}}{\sum_n \sum_j (2j+1) \cdot e^{-\frac{E_{n,j}}{\varkappa T}}}, \tag{88}$$

falls „natürliche Anregung" herrscht (T die absolute Temperatur, $\varkappa$ die Boltzmannsche Konstante). $E_{n,j}$ ist durch (81) definiert, und Z ist die Gesamtzahl aller im (Elektronen-) Grundzustand befindlichen und auf die verschiedenen Schwingungs- und Rotationsniveaus verteilten Moleküle. Die Berücksichtigung der Z-Faktoren ist natürlich überflüssig, wenn man Emissionslinien vergleicht, die vom gleichen Anfangszustand ausgehen.

Schreibt man die gesamte pro Sekunde beim Sprung $n, j \to n', j-1$ *emittierte Energie* nach obigem in der Form:

$$E_{n,n'}^{j,j-1} = \frac{Z_{n,j}}{2j+1} \cdot J_{n,n'}^{j,j-1} = A_{n,n'}^{j,j-1} \cdot h\nu \cdot Z_{n,j}, \tag{89}$$

wobei

$$h\nu = E_{n,j} - E_{n',j-1}, \tag{90}$$

so stellt $A_{n,n'}^{j,j-1}$ bekanntlich die *Übergangswahrscheinlichkeit* für den betrachteten Sprung dar:

$$A_{n,n'}^{j,j-1} = \frac{J_{n,n'}^{j,j-1}}{(2j+1)\,h\nu}. \tag{91}$$

[1]) Diese Zunahme entspricht zunächst angenähert der beim harmonischen Oszillator zu erwartenden ($\sim n$).

Hieraus folgt sofort nach Einstein die *Absorptionswahrscheinlichkeit*:

$$B_{n',n}^{j-1,j} = A_{n,n'}^{j,j-1} \frac{p_j}{p_{j-1}} \cdot \frac{c^3}{8\pi h \nu^3}, \tag{92}$$

wobei die p die statistischen Gewichte der Rotationszustände sind. Also ergibt sich:

$$B_{n',n}^{j-1,j} = \frac{J_{n,n'}^{j,j-1}}{2j-1} \cdot \frac{c^3}{8\pi h^3 \nu^4}. \tag{93}$$

Für den Sprung $n', j-1 \rightarrow n, j$ folgt daher als sekundlich *absorbierte Energie* bei der Strahlungsdichte ϱ_ν der Ausdruck:

$$\mathfrak{A}_{n',n}^{j-1,j} = Z_{n',j-1} \cdot B_{n',n}^{j-1,j} \cdot h\nu \cdot \varrho_\nu = \frac{Z_{n',j-1}}{2j-1} \cdot \frac{J_{n,n'}^{j,j-1} \cdot c^3 \varrho_\nu}{8\pi h \nu^3}. \tag{94}$$

Für $J_{n,n'}^{j,j-1}$ ist hier überall (77) einzusetzen.

Untersuchung über die Kohlenwasserstoffbande λ 3143.

Von **Tage Heimer** in Stockholm.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 29. August 1932.)

Die Kohlenwasserstoffbande λ 3143 ist von neuem aufgenommen und zum Gegenstand einer eingehenden Untersuchung gemacht worden, wobei auch die 1, 1-Bande gemessen wurde. Ein roher Wert der Dissoziationsarbeit ist berechnet worden.

§ 1. Die beiden Kohlenwasserstoffbanden im sichtbaren Gebiet des Spektrums, λ 4300 und λ 3900, sind von Heurlinger[1]) und Hulthén[2]) untersucht und von Kratzer[3]) eingeordnet worden.

Hund[4]) und Mulliken[5]) haben die Elektronenterme des Moleküls theoretisch behandelt. Als tiefsten Term erwartet man einen Term $^2\Pi$ und die höheren Terme in der Folge $^4\Sigma$, $^2\Delta$, $^2\Sigma^-$ und $^2\Sigma^+$. Die $^2\Pi$-, $^2\Delta$- und $^2\Sigma^-$-Terme sind durch die Analyse der λ 3900- und λ 4300-Banden erhalten worden. Der letzte Term, der $^2\Sigma^+$-Term, ist durch Horis[6]) Analyse der Bande λ 3143 ($^2\Sigma^+ \to {}^2\Pi$) festgelegt.

Mac Donald[7]) hat noch zwei Banden, λ 2264 und λ 2367, angegeben. Diese Banden sind durch kondensierte Entladung in Methan in einem „Woods-Rohr" erhalten worden. Über diese Banden ist meines Wissens kein eingehenderer Bericht publiziert.

Die Kohlenwasserstoffbande λ 3143 ist ursprünglich von Fortrat[8]) beobachtet worden. Die Untersuchung beschränkt sich auf das ungefähre Aussehen der P-, Q- und R-Zweige. Die Bande ist dann später von Hori photographiert. Die Aufnahmen wurden dabei in einem Quarzspektrographen mit verhältnismäßig kleiner Dispersion (Hilger E 2) gemacht. Als Lichtquelle verwendete er eine kondensierte Funkenentladung zwischen Kohlen- und Wolframelektroden in Wasserstoffatmosphäre von etwa 10 mm Druck. Dabei hat Hori gezeigt, daß die Bande λ 3143 denselben Endzustand wie die beiden Banden λ 3900 und λ 4300, den als Normal-

[1]) T. Heurlinger, Dissertation Lund 1918.
[2]) E. Hulthén, Dissertation Lund 1923.
[3]) A. Kratzer, ZS. f. Phys. **23**, 298, 1928.
[4]) F. Hund, ebenda **51**, 759, 1928.
[5]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **33**, 730, 1929 (s. auch R. S. Mulliken, Interpret. of Band Spectra, Part III, Rev. Mod. Phys. **4**, 1, 1932).
[6]) T. Hori, ZS. f. Phys. **59**, 91, 1929.
[7]) F. C. MacDonald, Phys. Rev. **29**, 212, 1927.
[8]) R. Fortrat, C. R. **178**, 1272, 1924.

zustand angesehenen $^2\Pi$-Zustand, hat. Die Linien der Q-Zweige wurden mit Hilfe der früheren Messungen an $\lambda\lambda$ 3900, 4300 berechnet. Die so gefundenen Q-Linien bilden eine unauflösbare Linienanhäufung, die mit der bei λ 3143 beobachteten übereinstimmt. Betreffs der Intensität hat Hori den P-Zweig stärker als den R-Zweig gefunden (die Intensität des Q-Zweiges zu beurteilen ist er nicht imstande gewesen). Sowohl der P-Zweig als auch der R-Zweig fängt mit $K = 1$ an, weshalb der Anfangszustand als ein $^2\Sigma$-Zustand charakterisiert wird. Von besonderem Interesse war, daß Hori zeigen konnte, wie die Kombinationsdifferenzen $R_i(K-1) - P_i(K+1)$ in der λ 3900-Bande der einen Komponente (d), in der λ 3143-Bande dagegen der anderen Komponente (c) bei der λ-Aufspaltung in $^2\Pi$ entsprechen. (Betreffs der Bezeichnungen siehe das Rotationstermschema Fig. 1.)

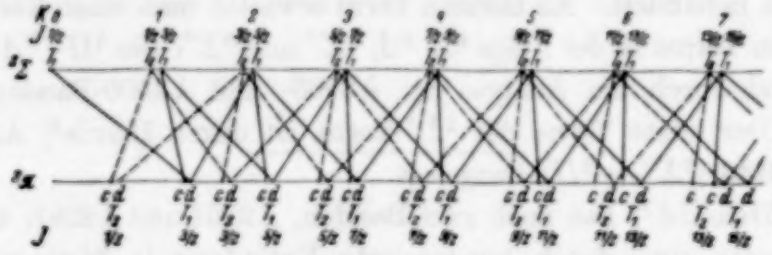


Fig. 1.

§ 2. Meine Aufnahmen wurden mit dem großen Konkavgitter des hiesigen Instituts in der zweiten Ordnung (Dispersion: 0,95 Å/mm) gemacht. Als Lichtquelle wurde ein Vakuumlichtbogen mit zwei Kohlenelektroden verwendet, der mit Gleichstrom von 440 Volt und 9 Amp. betrieben wurde. Der Wasserstoffdruck war etwa 50 mm Hg, welcher sich als der zweckmäßigste erwies. Die effektive Expositionszeit betrug etwa 4 Stunden.

Meine photographischen Aufnahmen des Bandensystems zeigen die 0,0-Bande gut entwickelt und zeigen außerdem die von Hori nicht behandelte 1,1-Bande. Daten über diese Banden findet man in den Tabellen 1 und 2, wobei in Übereinstimmung mit Hori K-Numerierung benutzt wird.

Mit meinen Messungen verglichen hat Hori eine konstante Verschiebung nach Violett von etwa 10 cm^{-1}. Dublettaufspaltungen kleiner als 5 cm^{-1} hat Hori nicht messen können. Die Q-Linien, die Hori hat beobachten können, Q (24) bis Q (27), hat er als Q (25) bis Q (28) numeriert.

Nach meinen Messungen kann der R-Zweig, mit Ausnahme der ersten Linie des R_2-Zweiges, von R (1) bis R (26) verfolgt werden und ist bei etwa

$R(27)$ kantenbildend. Die Aufspaltung in zwei Komponenten R_1 und R_2 ist meßbar von $R(1)$ bis $R(10)$ und von $R(16)$ bis $R(26)$.

Der P-Zweig kann von $P(1)$ bis $P(28)$ verfolgt werden. Von $P(1)$ gibt es nur $P_1(1)$ in Übereinstimmung mit dem Charakter der Bande als einem $^2\Sigma - {}^2\Pi$-Übergang. Die Aufspaltung in die Komponenten P_1 und P_2 ist meßbar von $P(2)$ bis $P(10)$ und von $P(16)$ bis $P(28)$.

Der Q-Zweig kann bis $Q(27)$ verfolgt werden und die Aufspaltung in die Komponenten Q_1 und Q_2 ist meßbar von $Q(23)$ bis $Q(27)$. Es hat sich als unmöglich herausgestellt, die Aufspaltung und Numerierung der ersten 20 Q-Linien direkt zu bestimmen. Da der Q-Zweig zusammengedrängt und außerdem kantenbildend und in zwei Komponenten aufgespalten ist, machen die Anhäufung und die Überlagerung der Linien dies unmöglich. Um die Numerierung festzulegen, habe ich zuerst die gemessenen Werte in großem Maßstabe aufgezeichnet, wobei die Höhe der Linien proportional der geschätzten Intensität gemacht wurde (Fig. 2a).

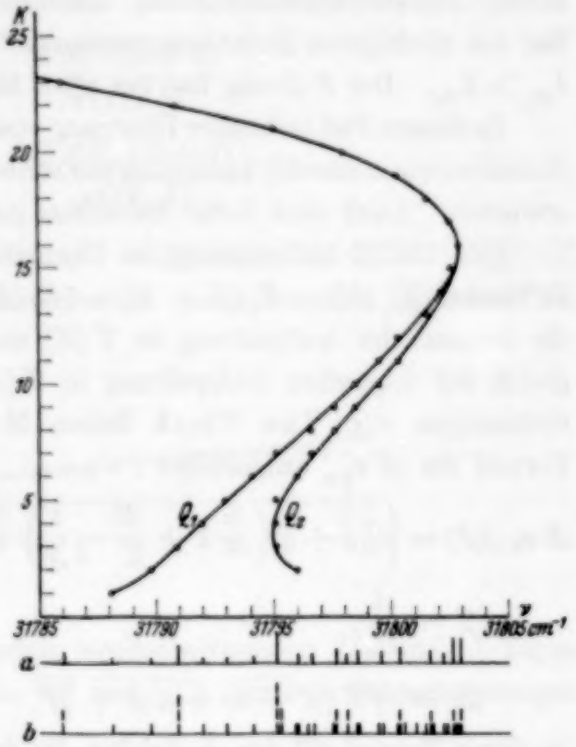


Fig. 2.

Wie Hori habe ich aus Hulthéns Messungen der λ 4300-Bande und aus meinen Messungen der P- und R-Werte der λ 3143-Bande die Q_1- und Q_2-Werte dieser Bande folgenderweise berechnet:

In der λ 4300-Bande ist $R_i(K) - Q_i(K+1) = Q_i(K) - P_i(K+1)$ in der λ 3143-Bande.

In der λ 4300-Bande ist $Q_i(K) - P_i(K+1) = R_i(K) - Q_i(K+1)$ in der λ 3143-Bande.

Das Fortrat-Diagramm ist dann (s. Fig. 2) mit Hilfe dieser Werte oberhalb der obenerwähnten Vergrößerung des Q-Zweiges so nahe wie möglich an die gemessenen Werte anschließend aufgezeichnet worden. Die wahrscheinlichen Q-Werte der beiden Zweige werden dann unmittelbar aus dem Diagramm erhalten. Als Stütze der Richtigkeit dieses Verfahrens kann die

Tatsache dienen, daß durch das Zusammenlegen der verschiedenen Linien die Intensitätsmaxima, sowohl was Lage als auch was Größe betrifft (Fig. 2b), mit den ursprünglichen, gemessenen Linien übereinstimmen, wobei der Einfachheit halber vorausgesetzt wird, daß alle Linien von derselben Intensität sind.

Was das Intensitätsverhältnis zwischen den P-, Q- und R-Zweigen betrifft, so ist $I_Q > I_P > I_R$, was auch von der Theorie gefordert wird. Wegen der Überlagerungen kann die Intensität des Q-Zweiges nur bei hohen Rotationsquantenzahlen bestimmt werden, wobei $I_{Q_2} > I_{Q_1}$ ist. Bei den niedrigsten Rotationsquantenzahlen ist $I_{R_1} > I_{R_2}$, bei den höheren $I_{R_2} > I_{R_1}$. Der P-Zweig hat bei allen Rotationsquantenzahlen $I_{P_2} > I_{P_1}$.

In diesem Fall (schneller Übergang vom Fall a zum Fall b mit wachsender Rotationsquantenzahl) kann man nur schwache Satellitenserien ($\Delta K = \pm 2$) erwarten. Auch sind keine Satelliten gefunden worden.

§ 3. Die Λ-Aufspaltung im Normalzustand ${}^2\Pi\, \Delta\, \nu_{1de}$ wird aus der Differenz $[Q_i(K) - P_i(K+1)] - [R_i(K) - Q_i(K+1)]$ berechnet, die die Summe der Aufspaltung in $T(K)$ und $T(K+1)$ gibt, was ungefähr gleich der doppelten Aufspaltung in $T(K+\frac{1}{2})$ ist. Auf Grund der Berechnungen von Van Vleck haben Mulliken und Christy folgende Formel für $\Delta\, \nu_{de}$ aufgestellt:

$$\left.\begin{aligned} \Delta\, \nu_{de}(J) &= \left\{(\tfrac{1}{2}p+q)\left(\pm 1 + \frac{2}{X} - \frac{Y}{X}\right) + \frac{2q}{X}(J-\tfrac{1}{2})(J+\tfrac{3}{2})\right\}(J+\tfrac{1}{2}), \\ Y &= \frac{A}{B_v}, \\ X &= \sqrt{Y(Y-4) + 4(J+\tfrac{1}{2})^2}. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

In dieser Formel gilt das +-Zeichen für das dem T_2 entsprechende $\Delta\, \nu_{2de}$, das —-Zeichen für das dem T_1 entsprechende $\Delta\, \nu_{1de}$. Bei der Berechnung von p_0 und q_0 für $K = 0$ ist dasselbe Verfahren angewendet worden, dessen sich Mulliken und Christy in der obenerwähnten Arbeit bedient haben. Dabei wird erhalten:

$$\Delta\, \nu_{2de}(J) - \Delta\, \nu_{1de}(J) = (p + 2q)(J + \tfrac{1}{2}) + \cdots$$

$\Delta\, \nu_{2de}$ und $\Delta\, \nu_{1de}$ werden aus den Beobachtungen erhalten. Graphisch bestimmte ich dann (s. Fig. 3) den Wert:

$$p_0 + 2q_0 = 0{,}102.$$

Aus der Formel (1) erhält man weiter:

$$\Delta\, \nu_{2de}(J) + \Delta\, \nu_{1de}(J) = \left(\frac{p}{2} + q\right)(2 - Y) + 2q(J-\tfrac{1}{2})(J+\tfrac{3}{2})\frac{2(J+\tfrac{1}{2})}{X} + \cdots,$$

woraus man graphisch erhält:

$$q_0 = 0{,}036,$$
$$p_0 = 0{,}030.$$

Mulliken und Christy haben gefunden:

$$q_0 = 0{,}037,$$
$$p_0 = 0{,}032.$$

Van Vleck teilt den Konstanten q_0 und p_0 folgende theoretische Bedeutung zu:

$$q_0 = \pm \frac{2 B_v^2 \, l(l+1)}{\nu(\Pi, \Sigma)},$$

$$p_0 = \frac{2 A B_v \, l(l+1)}{\nu(\Pi, \Sigma)}.$$

Das $+$-Zeichen gilt für Σ^+, das $-$-Zeichen für Σ^-. $\nu(\Pi, \Sigma)$ bedeutet hier den in Frequenzeinheiten ausgedrückten Abstand der

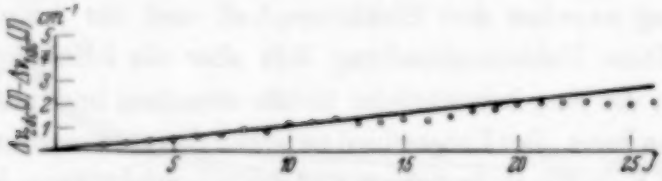


Fig. 3.

Nullschwingungsniveaus der beiden wechselwirkenden Π- und Σ-Terme (pure precession). Werden nur die $^2\Pi$- und $^2\Sigma^-$-Terme in Betracht gezogen, so werden erhalten:

$$q_0 = 0{,}031,$$
$$p_0 = 0{,}072,$$

während dagegen die Wechselwirkung zwischen den $^2\Pi$- und $^2\Sigma^+$-Termen

$$q_0 = -0{,}025,$$
$$p_0 = -0{,}051$$

ergibt, welche Werte durch die experimentellen Daten (siehe oben!) nicht direkt bestätigt werden. Mulliken und Christy bemerken auch, daß die Formeln für eine andere Elektronenkonfiguration als die betreffende berechnet sind.

§ 4. Die aus den Rotationstermdifferenzen auf graphischem Wege berechneten Konstanten sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Elektronenzustand	v	B_v	$-D \cdot 10^3$	$F \cdot 10^8$
Normalzustand	$0c$	14,175	1,439	7,67
	$0d$	14,210	1,459	9,17
	$1c$	13,64	1,34	0,00
	$1d$	13,68	1,34	0,00
Erregter Zustand	0	14,251	1,551	0,00
	1	13,52	1,70	0,00

Höhere Terme ($H, \ldots$) fehlen, wie auch gewisse F-Terme (siehe die Tabelle!).

Die Termaufspaltung $\Delta \nu_{1,2}$ (Tabelle 6) kann mit Hilfe folgender Formel von Hill und Van Vleck[1]) berechnet werden:

$$T_{1,2}(J) = B_v((J + \tfrac{1}{2})^2 - 1 \pm \tfrac{1}{2} X).$$

Aus den Beobachtungen werden $R_2 - R_1 = P_2 - P_1 = \Delta \nu_{d\,1,2}$ erhalten. Diese beobachteten Differenzen gehen mit wachsendem K durch Null zu negativen Werten über. Auch $Q_1 - Q_2 = \Delta \nu_{c\,1,2}$ geht durch Null zu negativen Werten.

Die Termaufspaltung $\Delta \nu_{1,2}$ wird nach Hill und Van Vleck durch Wechselwirkung zwischen dem Elektronendrall und der l-Komponente λ verursacht. Diese Dublettaufspaltung läßt aber die l-Entkuppelung unberücksichtigt, die eine beträchtliche Größe erreichen und auf das wahre $\Delta \nu_{1,2}$ einwirken kann. Der Unterschied zwischen dem beobachteten und dem nach Hill und Van Vleck berechneten $\Delta \nu_{1,2}$ entspricht dann der Wechselwirkung zwischen dem Elektronendrall und dem von den l-Komponenten senkrecht gegen die elektrische Achse verursachten Magnetfeld. Das $HVVl - \Delta \nu_{1,2}$ für einen bestimmten Wert wird erhalten durch Einsetzen von

$$\text{für } T_1\text{:}\quad J = K + \tfrac{1}{2},$$
$$\text{für } T_2\text{:}\quad J = K - \tfrac{1}{2},$$

nachdem der Wurzelausdruck X in eine Reihe von z-Potenzen entwickelt worden ist, wobei $z = Y(Y - 4)$.

$$HVVl - \Delta \nu_{1,2} = B_v\left(\frac{z(2K+1)}{8K(K+1)} - \frac{z^2(K^3 + (K+1)^3)}{128K^3(K+1)^3} + \cdots\right).$$

Durch Einsetzen des beobachteten $\Delta \nu_{1,2}$ wird zuerst ein ungefährer Wert von z erhalten. Die Abweichung der mit diesem z erhaltenen $HVVl - \Delta \nu_{1,2}$ von den beobachteten $\Delta \nu_{1,2}$ geht aus der Fig. 4 hervor und zeigt einen linearen Verlauf $= \gamma_i''(K + \frac{1}{2})$, was mit der Theorie übereinstimmt. Nachdem γ_i'' erhalten worden ist, wird $\gamma_i''(K + \frac{1}{2})$ zu den beobachteten $\Delta \nu_{1,2}$-

[1]) E. Hill u. J. H. Van Vleck, Phys. Rev. **32**, 250, 1928.

Werten hinzugefügt und der neuerhaltene $\Delta\nu_{1,2}$-Wert soll dann dem aus der $HVVl$-Formel berechneten gleich sein. Man erhält dann:

$$z = -3{,}9; \qquad \text{Mulliken}^1): \quad z = -4{,}0.$$

Der Zusatzterm $-\gamma_i''(K+\frac{1}{2})$ hat bei $HVVl$ die Form $-\frac{1}{2}(p^* \pm p)(K+\frac{1}{2})\ldots$ Das +-Zeichen gilt für $\Delta\nu_{d\,1,2}$, das —-Zeichen für $\Delta\nu_{c\,1,2}$.

Gefundene Werte:

$$\gamma_d'' = 0{,}07,$$
$$\gamma_c'' = 0{,}04,$$

woraus:

$$p^* = 0{,}11,$$
$$p = 0{,}03.$$

B_e, D_e und ω_e lassen sich aus den 0- und 1-Niveaus, obgleich mit geringerer Genauigkeit, berechnen, wobei ω_e nach Kratzer aus $D_e = -4\,B_e^3/\omega_e^2$ folgt.

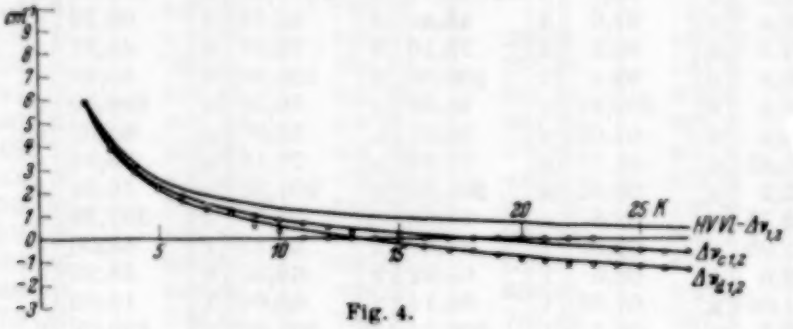


Fig. 4.

Um einen rohen Wert der Dissoziationsarbeit zu erhalten, ist x_e berechnet worden. Birge hat empirisch gefunden:

$$\frac{2x_eB_e}{\alpha} = 1{,}4, \qquad 2x_e = \frac{1{,}4\cdot\alpha}{B_e}.$$

Die Dissoziationsarbeit D wird dann aus $D = \omega_e/4\,x_e$ berechnet.

$D = 21000$ bzw. 27000 und 28000 cm für $^2\Sigma^+$, $^2\Pi_{1/2}$ und $^2\Pi_{3/2}$. Diese Werte stimmen aber schlecht mit dem theoretischen Schema der Elektronenkonfiguration nach Hund und Mulliken zusammen[2]). Die Dissoziationswerte müssen eher darauf hindeuten, daß der $^2\Sigma^+$-Term im CH-Molekül bei der Dissoziation in den höher liegenden ^{1}S-Term des C-Atoms übergehen sollte.

---

[1]) R. S. Mulliken, Rev. of Modern Phys. **3**, 89, 1931.
[2]) R. S. Mulliken, ebenda **4**, Fig. 36, S. 5, 1931.

Elektronenzustand	B_e	a	$-D_e \cdot 10^3$	$-\beta \cdot 10^4$	$r_e \cdot 10^8$	ω_e	$2\omega_e x_e$	D
$^2\Sigma^+$	14,62	0,73	1,48	1,5	1,112	2906	204	21000
$^2\Pi d$	14,49	0,53	1,48	1,0	1,118	2859	148	28000
$^2\Pi c$	14,43							

Es mag hier bemerkt werden, daß für die beiden Elektronenzustände $r_e^3 \cdot \omega_e$ denselben Wert ($3995 \cdot 10^{-24}$ cm^2) annimmt. Aus den Bandenkonstanten geht hervor, daß die Potentialkurven beinahe gerade übereinander liegen,

Tabelle 1. Die 0, 0-Bande.

K	I	Q_1	I	Q_2	I	R_1	I	R_2	I	P_1	I	P_2
1	2	31 788,13			2	31 844,93			1	31 759,34		
2	2	89,78	ü	31 795,9	2	74,92	0	31 880,74	2	32,62	3	31 738,48
3	ü	90,93	ü	95,0	2	904,23	2	908,03	2	05,16	3	09,12
4	ü	92,0	ü	95,0	3	33,06	2	35,88	2	677,60	2	680,54
5	ü	93,0	ü	95,3	2	61,62	2	63,71	2	50,11	3	52,28
6	ü	94,1	ü	96,0	2	90,06	3	91,55	3	22,73	3	24,45
7	ü	95,3	ü	96,7	3	32 018,18	3	32 019,32	3	595,59	3	596,93
8	ü	96,4	ü	97,6	3	45,49	3	46,63	3	68,73	4	69,75
9	ü	97,5	ü	98,5	2	73,16	3	73,67	3	42,21	4	42,82
10	ü	98,6	ü	99,4	2	100,05	2	100,38	3	15,92	4	16,27
11	ü	99,6	ü	800,25	ü	26,56	ü	26,56	ü	489,89	ü	489,89
12	ü	800,5	ü	01,05	ü	52,07	ü	52,07	ü	64,03	ü	64,03
13	ü	01,45	ü	01,75	ü	77,15	ü	77,15	ü	38,33	ü	38,33
14	ü	02,2	ü	02,35	ü	201,35	ü	201,35	ü	12,94	ü	12,94
15	ü	02,75	ü	02,8	ü	24,58	ü	24,58	ü	387,76	ü	387,76
16	ü	02.95	ü	02,95	1	47,47	2	47,15	1	63,00	3	62,71
17	ü	02,6	ü	02,6	1	68,92	2	68,35	1	38,25	3	37,82
18	ü	01,65	ü	01,65	1	89,14	2	88,60	1	13,65	3	13,07
19	ü	00,3	ü	00,3	1	308,24	2	307,55	1	289,07	3	288,28
20	ü	798,1	ü	798,1	1	25,75	2	24,78	1	64,33	3	63,44
21	ü	95,1	ü	95,1	1	41,55	2	40,55	1	39,60	3	38,63
22	ü	90,93	ü	90,93	1	55,73	2	54,53	1	14,62	3	13,57
23	ü	86,06	ü	86,06	0	67,58	1	66,42	1	189,12	3	188,04
24	2	79,59	5	79,12	0	77,11	1	76,03	1	63,39	3	62,11
25	2	71,48	5	70,96	0	84,23	0	83,11	1	36,68	2	35,45
26	2	61,53	3	60,95	0	88,47	0	87,24	1	08,98	2	07,64
27	2	49,88	2	49,32					1	080,42	2	079,03
28									0	50,36	1	49,00

Tabelle 1a. Gemessene Q-Linien der 0, 0-Bande.

I	ν	I	ν	I	ν
2	31 749,32	2	31 788,13	6	31 797,64
2	49,88	2	89,78	4	98,10
3	60,95	8	90,93	6	98,53
2	61,53	2	91,99	5	99,56
5	70,96	2	93,02	6	800,39
2	71,48	3	94,12	6	01,63
5	79,12	12	95,14	4	02,20
2	79,59	4	96,06	10	02,62
5	86,06	4	96,65	10	03,00

Tabelle 2. Die 1, 1-Bande.

K	R	P	Q	K	R	P	Q
1				12	31 974,16	31 325,15	31 643,3
2			31 670,8	13	90,65	294,43	37,2
3			70,2	14	32 006,57	63,55	30,3
4			69,0	15	19,19	31,66	22,2
5	31 826,96		67,2	16	29,60	199,10	12,9
6	50,58	31 503,07	65,2	17	38,34	65,79	02,1
7	73,48	473,45	63,0	18	45,67	31,80	589,5
8	95,65	44,83	60,1	19	50,51	096,37	75,1
9		17,00	58,8	20		59,68	58,4
10	936,86	385,15	52,9	21		21,21	40,6
11	56,69	55,47	48,4				

Tabelle 3. Kombinationsdifferenzen der 0, 0-Bande.

K	$\Delta_2 T'_1$	$\Delta_2 T'_2$	$\Delta_2 T''_{1d}$	$\Delta_2 T''_{2d}$	$\Delta_2 T''_{1c}$	$\Delta_2 T''_{2c}$
1	85,59					
2	142,30	142,26	139,77		139,51	144,7
3	199,07	198,91	197,32	200,20	196,82	200,0
4	255,46	255,34	254,12	255,75	253,3	255,3
5	311,51	311,43	310,33	311,43	309,3	310,4
6	367,33	367,10	366,03	366,73	365,2	365,6
7	422,59	422,39	421,33	421,80	420,4	420,7
8	476,76	476,88	475,97	476,50	474,6	475,0
9	530,95	530,85	529,57	530,36	528,8	529,1
10	584,13	584,11	583,27	583,78	582,1	582,3
11	636,67	636,67	636,02	636,35	634,7	635,0
12	688,04	688,04	688,23	688,23	686,2	686,5
13	738,82	738,82	739,13	739,13	737,2	737,5
14	788,41	788,41	789,39	789,39	787,1	787,4
15	836,82	836,82	838,35	838,64	836,0	836,2
16	884,47	884,44	886,33	886,76	884,6	884,7
17	930,67	930,53	933,82	934,08	932,0	931,9
18	975,49	975,53	979,85	980,07	977,7	977,8
19	1019,17	1019,27	1024,81	1025,16	1022,7	1022,9
20	1061,45	1061,39	1068,64	1068,92	1066,6	1066,6
21	1101,95	1101,92	1111,16	1111,26	1109,1	1109,2
22	1141,11	1140,96	1152,43	1152,51	1150,2	1149,9
23	1178,47	1178,38	1192,34	1192,42	1189,80	1190,19
24	1213,72	1213,92	1230,90	1230,97	1228,30	1229,02
25			1267,22	1267,05		

Tabelle 4. Kombinationsdifferenzen der 1, 1-Bande.

K	$\Delta_2 T'$	$\Delta_2 T''$	K	$\Delta_2 T'$	$\Delta_2 T''$	K	$\Delta_2 T'$	$\Delta_2 T''$	K	$\Delta_2 T'$	$\Delta_2 T''$
1			6	347,5	353,5	11	601,2	611,7	16	830,5	853,4
2			7	400,0	406,8	12	649,0	662,3	17	872,6	897,8
3			8	450,8	456,5	13	696,2	710,6	18	913,9	942,0
4			9		510,5	14	743,0	759,0	19	954,1	986,0
5			10	551,7		15	787,5	807,5	20		1029,3

Tabelle 5. Die λ-Aufspaltung.

K	$v''=0$		$v''=1$	K	$v''=0$		$v''=1$
	$\Delta\nu_{1\,dc}$	$\Delta\nu_{2\,dc}$	$\Delta\nu_{dc}$		$\Delta\nu_{1\,dc}$	$\Delta\nu_{2\,dc}$	$\Delta\nu_{dc}$
1	0,36			14	15,8	16,0	14,3
2	0,6	1,2		15	18,1	18,5	16,8
3	1,1	1,5		16	19,9	20,6	19,6
4	1,9	1,9		17	21,7	22,8	21,5
5	2,9	2,9	2,4	18	23,8	25,1	22,6
6	3,8	4,1	4,2	19	25,8	27,4	
7	4,8	5,2	4,8	20	27,8	29,8	
8	6,2	6,7	6,2	21	29,8	31,9	
9	7,0	7,9		22	32,1	34,1	
10	8,2	9,4	8,9	23	34,68	36,30	
11	9,6	10,7	9,9	24	37,28	38,60	
12	11,6	12,4	11,9	25	39,80	41,16	
13	13,5	14,0	13,3	26	42,52	44,00	

Tabelle 6. Termaufspaltung im Normalzustand.

K	$T_{2\,d}-T_{1\,d}$		$T_{2\,c}-T_{1\,d}$	K	$T_{2\,d}-T_{1\,d}$		$T_{2\,c}-T_{1\,d}$
	R_2-R_1	P_2-P_1	Q_2-Q_1		R_2-R_1	P_2-P_1	Q_2-Q_1
1				15	0,00	0,00	0,0
2	5,82	5,86	6,1	16	− 0,32	− 0,29	0,0
3	3,80	3,96	4,1	17	− 0,57	− 0,43	0,0
4	2,82	2,94	3,0	18	− 0,54	− 0,58	0,0
5	2,09	2,17	2,3	19	− 0,69	− 0,79	0,0
6	1,49	1,72	1,9	20	− 0,97	− 0,89	0,0
7	1,14	1,34	1,4	21	− 1,00	− 0,97	0,0
8	1,14	1,02	1,2	22	− 1,20	− 1,05	0,0
9	0,51	0,61	1,0	23	− 1,16	− 1,08	0,0
10	0,33	0,35	0,8	24	− 1,08	− 1,28	− 0,47
11	0,00	0,00	0,7	25	− 1,12	− 1,23	− 0,52
12	0,00	0,00	0,5	26	− 1,23	− 1,34	− 0,58
13	0,00	0,00	0,3	27		− 1,39	− 0,56
14	0,00	0,00	0,0				

und daß r_v mit v stark zunimmt, besonders im Anfangszustand. Die obere Potentialkurve sollte dann flacher als die untere sein. Diese beiden Umstände zusammen mit dem Umstand, daß die $\Delta G\,(v+\frac{1}{2})$ im Anfangs- und im Endzustand ziemlich gleich sind, deuten darauf hin, daß Überschwingungen $\Delta v \neq 0$ wenig Wahrscheinlichkeit für sich haben dürften. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem aus den Versuchen erhaltenen Resultat, da keine Überschwingung ($\Delta v = \pm 1, \pm 2$) gefunden worden ist.

Zum Schluß möchte ich dem Direktor des Instituts Herrn Prof. E. Hulthén für die Anregung zu dieser Arbeit und sein förderndes Interesse während derselben meinen herzlichsten Dank sagen.

Stockholm, Physikalisches Institut der Hochschule, August 1932.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Graz, Nr. 84.)

Experimentelle Ermittlung des ersten Piezo-Moduls von Quarz.

Von **Berta Nussbaumer** in Graz.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 8. August 1932.)

Der erste piezoelektrische Modul von Quarz wurde durch geeignete Auswertung der am Quarzresonator aufgenommenen Resonanzkurven bestimmt. Es wurden Messungen an homogenen und inhomogenen Quarzstäben durchgeführt.

Als einfache Methode zur Bestimmung des piezoelektrischen Moduls d_{11} von Quarz wird von A. Székely[1]) eine geeignete Auswertung von Resonanzkurven des Quarzresonators beschrieben. Danach muß für einen Quarzresonator, der durch Parallelschaltung eines Quarzkondensators zur Kapazität eines Resonanzkreises gebildet wird, für Frequenzen, die nahe der Eigenfrequenz des Quarzstabes liegen, die Resonanzkurve in der Weise aufgenommen werden, daß durch Variation der Kapazität des Resonanzkreises auf Strommaximum eingestellt wird. Die dann zu beobachtenden Kapazitätsänderungen und Stromwerte als Funktionen der Frequenz sind durch die folgenden Beziehungen gegeben:

$$\Delta C\,(\nu_0 - \nu) = A\,\frac{Z}{X}, \tag{1}$$

$$\left(\frac{J_0}{i_0} - 1\right)(\nu_0 - \nu)^2\,\varrho\,\nu_0\,C'^2 = A\,b\,\frac{Z}{X}; \tag{2}$$

diese gelten unter der Voraussetzung $b^2 \ll (\nu_0 - \nu)^2$.

Es bedeuten:

ν_0 die Grundfrequenz der longitudinalen Eigenschwingungen des Quarzstabes (Stabachse normal auf elektrische und optische Achse, Orientierung I);

ν die erregende Frequenz;

ΔC die Kapazitätsänderung, die auftritt, wenn der Quarz zu Schwingungen erregt wird;

J_0 den Wert des Stromes in der Spule des Quarzresonators, der auftreten würde, wenn der Quarz am Schwingen gehindert wäre;

---

[1]) A. Székely, ZS. f. Phys. **78**, 560, 1932.

i_0 den Wert des Stromes in der Spule des Quarzresonators, wenn der Quarz schwingt;

ϱ den Wirkwiderstand des Resonanzkreises;

C' die Gesamtkapazität des Quarzresonators;

b die das Abklingen der freien Schwingungen charakterisierende Dämpfungskonstante;

$2X$ und $2Z$ die Kantenlängen in der Richtung der elektrischen bzw. optischen Achse des Quarzstabes.

Ferner ist

$$A = \frac{4 d_{11}^2}{s_{11} \pi \sqrt{\mu s_{11}}},$$

wobei mit d_{11} der piezoelektrische Modul[1]), mit s_{11} die Elastizitätskonstante und mit μ die Dichte des Quarzes bezeichnet sind. Durch Einsetzen der Werte für

$$s_{11} = 1{,}266 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{Dyn}$$

und

$$\mu = 2{,}65 \text{ g/cm}^3$$

ergibt sich für den piezoelektrischen Modul

$$d_{11} = \sqrt{A} \cdot 1{,}350 \cdot 10^{-9} \text{ Ces/Dyn}. \qquad (3)$$

Die Beziehungen (1) und (2) gestatten mit Hilfe der aus den experimentell aufgenommenen Kurven abgelesenen Produkte

$$\Delta C (\nu_0 - \nu) \quad \text{und} \quad \left(\frac{J_0}{i_0} - 1\right)(\nu_0 - \nu)^2$$

direkt die Bestimmung der Werte A und Ab, also zufolge der Beziehung (3) die Bestimmung des piezoelektrischen Moduls d_{11} und der Dämpfungskonstanten b.

In der vorliegenden Arbeit wird nun über Messungen des piezoelektrischen Moduls d_{11} an verschiedenen Exemplaren von Quarzstäben der Orientierung I nach der eben beschriebenen Methode berichtet.

Ein Resonanzkreis II wurde mit einem durch eine Senderöhre erregten Schwingungskreis I induktiv gekoppelt.

In der Fig. 1 bedeuten:

L eine Selbstinduktion,

C_0 einen Drehplattenkondensator der Firma Huth mit einer Feineinstellung von 200° über ein Bereich von 132 cm,

Q den Quarzkondensator,

G ein Galvanometer,

T ein Thermoelement.

---

[1]) Konstantenbenennung nach Voigt.

Zur Erlangung eines homogenen elektrischen Feldes in der Richtung der elektrischen Achse des Quarzstabes und zur Abführung der Ladungen wurden die beiden Flächen normal zur elektrischen Achse des Quarzes versilbert.

Fig. 2 zeigt den Aufriß des Quarzkondensators. Die beiden Kondensatorplatten aus Messing A und B waren etwas größer als die versilberten Flächen des Quarzes, sie wurden durch die beiden Hartgummistege C und D gehalten. Der so durch $ACBD$ gebildete Rahmen wurde auf einer vertikalen Glasplatte angekittet. Zur Stromzuführung dienten die Schrauben s. Der Quarz Q wurde nun so in den Rahmen hineingelegt, daß eine seiner versilberten Flächen auf A lag, während eine kleine Lamettaschlinge L den Kontakt zwischen der zweiten versilberten Fläche und B herstellte. Es blieb so ein Luftzwischenraum von 0,7 mm Höhe zwischen dem

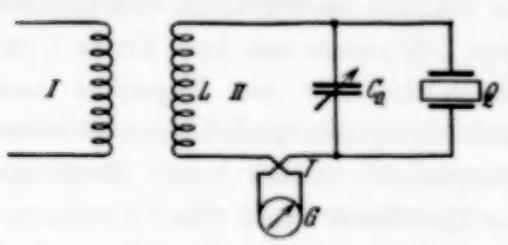


Fig. 1.

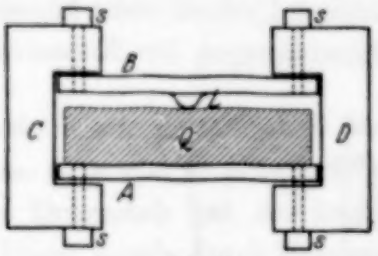


Fig. 2.

Quarz und der einen Messingelektrode B. Um den Einfluß der Luftdämpfung auf die Quarzschwingungen beobachten zu können, wurde der Quarz unter den Rezipienten einer Luftpumpe gestellt. Als Trockenmittel diente Natrium.

Bei der Aufnahme der Resonanzkurven erfolgte die Abstimmung auf Strommaximum durch Variation des Drehplattenkondensators C_0. Der Strom im Resonanzkreis II (Fig. 1) wurde mit Thermoelement T und Galvanometer G gemessen; die gemessenen Galvanometerausschläge α waren proportional dem Quadrate des Stromes, wie eine zu Beginn der Messungen durchgeführte Eichung für Gleichstrom ergab.

Der Kapazität des Erregerkreises I, einem Drehplattenkondensator von 100 bis 4200 cm, war ein fein abstimmbarer Kondensator der Firma Selinger mit einem Meßbereich von 5,8 bis 64,4 $\mu\mu$F parallel geschaltet, der genügend kleine Frequenzänderungen des Erregerkreises I ermöglichte.

Die Frequenzeichung des Erregerkreises I wurde nach zwei Methoden durchgeführt.

1. In einem Detektorkreis mit Telephon wurden die Schwingungen des zu eichenden Erregerkreises I denen eines konstant gehaltenen Hilfs-

erregers überlagert. Die Schwingungszahl des dadurch entstehenden Schwebungstones wurde durch Tonhöhenvergleich mit Hilfe eines Monochordes bestimmt. Dieser Tonhöhenvergleich wurde für verschiedene Einstellungen der Kapazität des Kreises I durchgeführt, woraus sich die einer bestimmten Kapazitätsänderung des Kreises I entsprechende Frequenzänderung ergab.

2. Aus der Thomsonschen Formel

$$\nu = \frac{1}{\sqrt{LC}}$$

folgt

$$\frac{d\nu}{\nu} = -\frac{1}{2}\frac{dC}{C}$$

Danach läßt sich die zu einer bestimmten Kapazitätsänderung gehörige Frequenzänderung berechnen. Da die wirksame Kapazität des Erregerkreises I jedoch nicht hinreichend genau bekannt ist, wurde für verschiedene Einstellungen der Kapazität des Kreises I in einem mit dem Kreise I gekoppelten, nur aus Kapazität und Selbstinduktion bestehenden Schwingungskreis immer auf Resonanz nachgestimmt und die Frequenzänderung für diesen Hilfskreis nach der obigen Formel berechnet, die zugleich die Frequenzänderung des Erregerkreises I ist.

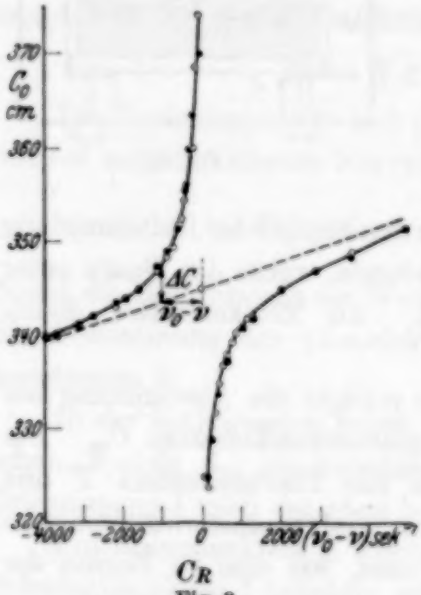


Fig. 3.

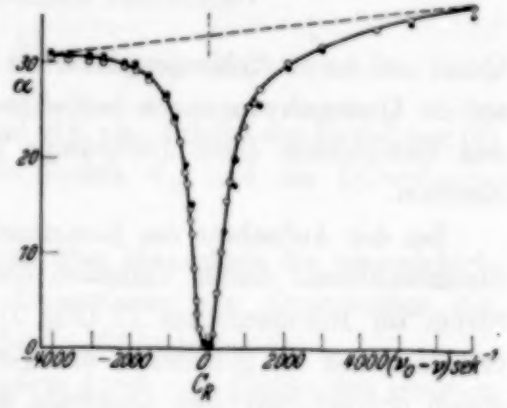


Fig. 4.

Im folgenden wird nun an Hand einer als Beispiel herausgegriffenen Beobachtung die Auswertung der Resonanzkurven besprochen.

Fig. 3 und 4 stellen die abgelesenen Größen C_0 (das sind die zur Abstimmung auf Strommaximum notwendigen Kapazitätsänderungen des Quarzresonators II) und α (das sind die bei Strommaximum abgelesenen Galvanometerausschläge) in Abhängigkeit von $\nu_0 - \nu$ dar. Die zuerst auf-

genommenen Beobachtungswerte sind mit Punkten, die unmittelbar darauffolgenden, in entgegengesetzter Reihenfolge aufgenommenen Werte mit Ringen bezeichnet. Bei der Aufnahme dieser Resonanzkurven wurde ein Quarzstab mit den Kantenlängen $2X = 1{,}5$ mm in der Richtung der elektrischen Achse, $2Z = 3$ mm in der Richtung der optischen Achse, und $2Y = 20$ mm verwendet. Die in Fig. 3 und 4 strichliert gezeichneten Kurven geben den Verlauf jener Strom- und Kapazitätsänderungen an, die eintreten würden, wenn der Quarz am Schwingen gehindert wäre. Ihre Neigung habe ich durch Messung von Strom- und Kapazitätswerten bei abgeschaltetem Quarz bestimmt.

Zur Bestimmung der Größe A nach der Beziehung (1) kann aus der Kapazitätskurve Fig. 3 direkt das Produkt $\Delta C(\nu_0 - \nu)$ abgelesen werden. Zur Bestimmung des Wertes $A \cdot b$ wird nach der Formel (2) aus der Stromkurve Fig. 4 das Produkt

$$\left(\frac{J_0}{i_0} - 1\right)(\nu_0 - \nu)^2$$

entnommen. Zufolge der Beziehung (2) ist jedoch zur numerischen Bestimmung von $A \cdot b$ noch die Kenntnis der Werte ν_0, ϱ und C' erforderlich.

Der für die Kurvenaufnahme verwendete Quarzstab hat die longitudinale Eigenfrequenz $\nu_0 = 8{,}70 \cdot 10^5 \cdot \text{sec}^{-1}$. Diese wurde durch Messung der Frequenz an der Resonanzstelle bestimmt. Die Kapazität C' des Quarzresonators betrug 350 cm, sie wurde nach der Brückenmethode gemessen. Der Wirkwiderstand ϱ des Resonanzkreises II wurde mit $\varrho = 17{,}7$ Ohm aus der Dämpfung des Resonanzkreises berechnet.

Tabelle 1.

$\nu_0 - \nu$	ΔC (cm)	A	
245	11,80	1445	
490	6,01	1472	
735	3,91	1437	
980	2,81	1377	
1225	2,22	1360	Mittel: $A = 1370$
1470	1,85	1360	
1715	1,57	1346	
1960	1,41	1382	
2205	1,24	1367	
2450	1,15	1409	
2695	1,01	1363	
2940	0,97	1426	
3185	0,90	1433	
3430	0,84	1440	

Aus der Kapazitätskurve Fig. 3 erhält man die in der Tabelle 1 zusammengestellten Werte. Die erste Rubrik enthält die Beträge der Werte

$\nu_0 - \nu$. In der zweiten Rubrik sind die Mittelwerte der symmetrisch zur Resonanzstelle C_R liegenden Ablesungen der Ordinatendifferenzen aus den beiden Kapazitätskurven für den schwingenden (ausgezogene Kurve) und am Schwingen verhinderten (strichlierte Kurve) Quarz eingetragen. Die dritte Rubrik enthält die zu diesen Ablesungen gehörigen Werte von A. Bei der Auswertung der Stromkurve Fig. 4 ergaben sich die in der Tabelle 2 zusammengestellten Werte. Die erste Rubrik enthält die dem Quadrat des Stromes i_0 proportionalen Ausschläge des Galvanometers. In der zweiten Rubrik sind die zu diesen Galvanometerausschlägen gehörigen Werte $\nu_0 - \nu$ eingetragen. In der dritten Rubrik sind die Werte $A \cdot b$ angegeben.

Tabelle 2.

α	$\nu_0 - \nu$	$A \cdot b$	
24	892	$14{,}7 \cdot 10^4$	
22	760	$13{,}8 \cdot 10^4$	
20	662	$13{,}2 \cdot 10^4$	
18	588	$13{,}0 \cdot 10^4$	Mittel: $Ab = 12{,}2 \cdot 10^4$
16	515	$12{,}3 \cdot 10^4$	
14	456	$11{,}7 \cdot 10^4$	
12	417	$12{,}0 \cdot 10^4$	
10	372	$12{,}0 \cdot 10^4$	
8	323	$11{,}8 \cdot 10^4$	
6	284	$11{,}6 \cdot 10^4$	
4	235	$10{,}9 \cdot 10^4$	
2	196	$12{,}1 \cdot 10^4$	

Für die Bestimmung der Werte A und $A \cdot b$ habe ich jedoch nur die durch die Klammern bezeichneten Werte verwendet. Der Grund hierfür wird durch folgende Überlegungen erklärt. Wegen der Steilheit der Kapazitätskurven bei kleinen Werten $\nu_0 - \nu$ und wegen des flachen Verlaufes bei großen Werten $\nu_0 - \nu$ ist in diesen Gebieten nur eine sehr ungenaue Ablesung und daher sehr fehlerhafte Bestimmung des Wertes A möglich; daher kommt zur Bestimmung von A nur die Auswertung innerhalb des mittleren Kurventeiles von Fig. 3 in Frage, also die Auswertung innerhalb eines Gebietes:

$$1225 \leqq \nu_0 - \nu \leqq 2695.$$

Innerhalb dieses Gebietes ergibt sich als Mittelwert $A = 1370$. Die Auswertung der Stromkurve Fig. 4 gibt für große Werte α ein nur wenig von 1 verschiedenes Verhältnis für $\frac{J_0}{i_0}$, während bei kleinen Werten α der Kurvenverlauf für eine genaue Ablesung zu steil ist. In Gebieten sehr großer und sehr kleiner Werte α ist daher ebenfalls nur eine sehr fehlerhafte Be-

stimmung von Ab möglich. Daher habe ich auch für die Bestimmung von $A \cdot b$ nur den mittleren Kurventeil innerhalb der Grenzen:

$$323 \leqq \nu_0 - \nu \leqq 588$$

verwendet. Als Mittelwert für Ab erhält man in diesem Bereich $12{,}2 \cdot 10^4$. Daraus folgt mit $A = 1370$, $b = 89$.

Man kann nun prüfen, ob die zur Auswertung herausgegriffenen Bereiche der Bedingung $b^2 \ll (\nu_0 - \nu)^2$ genügen. Für die Auswertung der Kapazitätskurve wurden Werte von $(\nu_0 - \nu)^2$ verwendet, die zwischen den Grenzen $150 \cdot 10^4$ und $724 \cdot 10^4$ lagen. $b^2 = 0{,}96 \cdot 10^4$ läßt sich gegen diese Werte vernachlässigen. Auch für die Bestimmung von Ab, die innerhalb der Grenzen

$$10 \cdot 10^4 \leqq (\nu_0 - \nu)^2 \leqq 24 \cdot 10^4$$

erfolgt, ist die Vernachlässigung von $b^2 = 0{,}96 \cdot 10^4$ noch berechtigt.

Tabelle 3.

a. Quarz Nr. 1 in gewöhnlicher Luft.

A	b
1370	89
1389	77
1387	68
1386	116
1296	98
1324	67
1487	54
Mittel: $A = 1367 \pm 21$	Mittel: $b = 78 \pm 9$

b. Quarz Nr. 1 in verdünnter Luft.

A	b
1269	46
1342	76
1346	88
1336	107
1369	42
1429	44
1356	39
Mittel: $A = 1350 \pm 14$	Mittel: $b = 63 \pm 10$

Es wurden nun eine Reihe von Resonanzkurven mit demselben Quarzstab aufgenommen, die, nach der eben besprochenen Methode ausgewertet, die in der Tabelle 3 zusammengestellten Resultate ergaben. Die Übereinstimmung der Werte A, trotz der verschiedenen Werte b, sowie die Übereinstimmung der beiden Versuchsreihen Tabelle 3a und 3b zeigt, daß der Lauesche Reibungsansatz[1]) auch in den Fällen noch berechtigt ist, in welchem eine Energieabgabe durch Reibung auf der Unterlage und an die Luft stattfindet. Da zwischen den einzelnen Messungen die Lage des Quarzes meist etwas geändert wurde, ist die große Streuung der Werte b leicht erklärlich. Jedoch zeigen die Mittelbildungen der Werte b für die beiden Versuchsreihen, daß man auf etwas kleinere Dämpfung der Quarzschwingungen in verdünnter Luft schließen darf.

[1]) M. v. Laue, ZS. f. Phys. **34**, 347, 1925.

Messungen an einem zweiten Quarzstab der Orientierung I mit den Kantenlängen $2X = 1{,}5$ mm, $2Y = 30$ mm und $2Z = 3$ mm, bei dem als Frequenz der Grundschwingung $\nu_0 = 5{,}75 \cdot 10^5$ sec^{-1} beobachtet wurde, ergeben die in der Tabelle 4 zusammengestellten Werte für A und b. Wieder ergeben die beiden Beobachtungsreihen innerhalb der Fehlergrenzen denselben Wert A. Im Mittel ist $A = 2500$. Da der Quarz diesmal zwischen den einzelnen Messungen nicht aus dem Kondensatorgehäuse genommen wurde, ergab sich eine kleinere Streuung der Werte b. Der Vergleich der beiden Beobachtungsreihen Tabelle 4a und 4b zeigt hier noch sicherer, als im ersten Falle, eine Abnahme der Dämpfungskonstanten in verdünnter Luft.

Tabelle 4.

a. Quarz Nr. 2 in gewöhnlicher Luft.

A	b
2486	44
2503	40
2501	51
2501	53
Mittel: $A = 2498 \pm 4$	Mittel: $b = 47 \pm 3$

b. Quarz Nr. 2 in verdünnter Luft.

A	b
2496	33
2514	39
2496	36
2530	29
Mittel: $A = 2501 \pm 10$	Mittel: $b = 34 \pm 2$

Zufolge der Beziehung (3) ergibt sich für den Quarzstab Nr. 1 ein Wert des piezoelektrischen Moduls von $d_{11} = 4{,}97 \cdot 10^{-8}$ Ces/Dyn und für den Quarzstab Nr. 2 ein Wert $d_{11} = 6{,}75 \cdot 10^{-8}$ Ces/Dyn.

Die Untersuchung der beiden Quarzstäbe mit einem Nörrembergschen Polarisationsmikroskop ließ beim Quarzstab Nr. 1 durch Auftreten von Airyschen Spiralen erkennen, daß Zwillingsbildungen von rechts- und linksdrehendem Quarz von nicht unbeträchtlicher Ausdehnung an zwei Stellen vorlagen, während die Untersuchung des Quarzstabes Nr. 2 nur an einem Ende zwei sehr kleine Zwillingslamellen (Zwillingsbildung gleicher Struktur) erkennen ließ. Da der piezoelektrische Effekt für rechts- und linksdrehenden Quarz entgegengesetztes Vorzeichen[1]) hat, ist die Ursache für die Verschiedenheit der Werte d_{11} wohl in der Zwillingsbildung des Quarzstabes Nr. 1 zu suchen. Beim Quarzstab Nr. 2 lag nur eine unwesentliche Störung der Struktur vor, weshalb man vermuten konnte, daß der piezoelektrische Modul dieses Quarzstabes nur wenig von dem für homogenes Material geltenden Wert abweicht.

[1]) International Critical Tables of Numerical Data Physics, Chemistry and Technology, Vol. VI, S. 211.

Zur Bekräftigung dieser Annahme wurde der Quarzstab Nr. 2 auf eine Länge von $2Y = 21{,}4$ mm abgeschliffen, wobei durch das Abschleifen gerade der die Zwillingslamellen enthaltende Teil wegfiel, so daß für weitere Untersuchungen ein fehlerfreier Quarzstab zur Verfügung stand.

Die Auswertungen der Beobachtungen, die mit diesem Quarzstab Nr. 3 ($2X = 1{,}5$ mm, $2Y = 21{,}4$ mm, $2Z = 3$ mm und $\nu_0 = 8{,}13 \cdot 10^5\,\mathrm{sec}^{-1}$) durchgeführt wurden, sind in der Zusammenstellung Tabelle 5 gegeben. Die beiden Beobachtungsreihen Tabelle 5a und 5b geben wieder innerhalb der Fehlergrenzen denselben Wert für A. Im Mittel ist $A = 2570$ und hieraus folgt $d_{11} = 6{,}84 \cdot 10^{-8}$ Ces/Dyn als der für homogenes Material geltende Wert.

Tabelle 5.

a. Quarz Nr. 3 in gewöhnlicher Luft.

A	b
2523	43
2557	50
2554	50
2546	65
2570	56
Mittel: $A = 2550 \pm 8$	Mittel: $b = 53 \pm 2$

b. Quarz Nr. 3 in verdünnter Luft.

A	b
2557	46
2710	47
2545	45
2616	44
2529	50
Mittel: $A = 2591 \pm 33$	Mittel: $b = 46 \pm 1$

Tabelle 6.

Beobachter	Stablänge cm	Stabquerschnitt ($2X \cdot 2Z$) cm²	d_{11} Ces/Dyn	Anmerkungen
Dye[1])	7,0	0,15 · 0,6	$6{,}78 \cdot 10^{-8}$	
Dye[1])	6,22	0,15 · 0,75	6,30	
Dye[1])	6,22	0,15 · 0,75	5,20	
Andreeff[2]) . .	2,00	0,50 · 1,00	6,51	
Fréedericksz[3])	2,00	0,15 · 0,30	5,52	Inhomogenität des Quarzes vermutet
Eigene Messungen:				
Stab Nr. 1 . . .	2,00	0,15 · 0,30	4,97	Inhomogenität des Quarzes nachgewiesen
Stab Nr. 2 . . .	3,00	0,15 · 0,30	6,75	Geringe Inhomogenität des Quarzes nachgewiesen
Stab Nr. 3 . . .	2,14	0,15 · 0,30	6,84	

[1]) Die Beobachtungen von D. W. Dye, Proc. Phys. Soc. London **38**, 399, 1926 wurden von A. Székely, ZS. f. Phys. **78**, 560, 1932, für die Berechnung von d_{11} herangezogen.

[2]) A. Andreeff, V. Fréedericksz u. I. Kazarnowsky, ZS. f. Phys. **54**, 477, 1929.

[3]) V. Fréedericksz u. G. Michailow, ZS. f. Phys. **76**, 328, 1932.

In einer Zusammenstellung von H. Falkenhagen[1]) über die auf statischem Wege gemessenen Werte des piezoelektrischen Moduls wird $d_{11} = 6{,}94 \cdot 10^{-8}$ Ces/Dyn, beobachtet von P. Curie und W. C. Röntgen, als bester Wert bezeichnet; der von mir gefundene Wert unterscheidet sich von diesem nur innerhalb der Fehlergrenze.

Tabelle 6 gibt noch eine Zusammenstellung aller Werte, die bisher durch Messungen an Quarzresonatoren für den piezoelektrischen Modul d_{11} erhalten wurden.

Zusammenfassung. Nach einer von A. Székely angegebenen Methode wurden Bestimmungen des piezoelektrischen Moduls d_{11} von Quarz am Quarzresonator durchgeführt.

Messungen an einem Quarzstab mit Zwillingsbildungen verschiedener Struktur ergaben eine starke Erniedrigung des Wertes d_{11}. Für homogenes Quarzmaterial wurde, wie Messungen an einem fehlerfreien Quarzstab ergaben, ein Wert $d_{11} = 6{,}84 \cdot 10^{-8}$ Ces/Dyn erhalten.

Diese Arbeit ist im Physikalischen Institut der Universität Graz auf Anregung von Frau Dr. A. Székely ausgeführt worden. Es ist mir ein Bedürfnis, ihr für ihre wertvolle Hilfe und die zahlreichen Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

---

[1]) H. Falkenhagen, Handb. d. Phys., Bd. XIII, S. 311.

(Mitteilung aus dem Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule, Karlsruhe.)

Berechnung von spezifischen Wärmen zweiatomiger Gase nach der Quantenstatistik.

Von **C. Gregory** in Karlsruhe [1]).

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. August 1932.)

Die spezifischen Wärmen zweiatomiger Gase werden nach der Quantenstatistik berechnet unter Berücksichtigung der verschiedenen Abweichungen der Termstruktur von den einfachen Formeln. Bei der Rotation wird die Multiplettstruktur und die Wechselwirkung von Schwingung und Rotation berücksichtigt, bei der Schwingung die Anharmonizität. Die ausgerechneten Korrektionen sind in den meisten Fällen außerordentlich klein. Zum Schluß wird die Bedeutung der klassischen Freiheitsgrade in der Quantenstatistik kurz erörtert.

Die genaue Kenntnis, die man heute aus den Bandenspektren über die Termstruktur zweiatomiger Moleküle besitzt, kann man dazu verwenden, die statistischen Größen der spezifischen Wärmen, der Entropie usw. zu berechnen. Das hierzu anzuwendende Verfahren ist allgemein bekannt. Es beruht darauf, daß die ganze Termstruktur eines Moleküls zerlegt werden kann in die Elektronentermstruktur, die Schwingungstermstruktur und die Rotationstermstruktur. Analog zerlegt man die spezifische Wärme in die Rotationswärme, die Schwingungswärme und andere Anteile.

Das Verfahren zur Berechnung der Rotationswärmen ist von anderer Seite [van Vleck[2]), Dennison[3]), Eucken[4])] schon ausgearbeitet worden und findet sich unter anderem auch in Fowlers Statistische Mechanik beschrieben. Die bisherigen Verfahren zur Berechnung der Rotationswärmen sind aber nur Näherungsmethoden, da die wirkliche Termstruktur meist viel komplizierter ist als bei der Berechnung vorausgesetzt wird. Eine Abschätzung der hierdurch möglicherweise entstehenden Fehler hat man nicht vorgenommen. Es ist der Zweck dieser Arbeit, dies nachzuholen. Bei der Schwingungswärme liegen die Verhältnisse durchaus ähnlich.

---

[1]) Austauschstudent aus Pasadena.
[2]) J. H. van Vleck, Phys. Rev. **28**, 980, 1926.
[3]) D. M. Dennison, Proc. Roy. Soc. London (A) **115**, 483, 1927.
[4]) A. Eucken, Phys. ZS. **30**, 818, 1929.

1. Die Rotationswärme.

In erster Näherung sind die Rotationsterme eines zweiatomigen Moleküls darstellbar durch die Formel

$$E(K) = hcBK(K+1) \quad (K = 0, 1, 2, \ldots). \tag{1}$$

Wir bezeichnen mit σ, X_u, X_g, Y_u, Y_g die Ausdrücke

$$\sigma = \frac{hcB}{kT},$$

$$X_u = \sigma^3 \sum_0^\infty{}_K K(K+1)(2K+1)\, e^{-\sigma K(K+1)}$$

$$Y_u = \sigma \sum_0^\infty{}_K (2K+1)\, e^{-\sigma K(K+1)}$$

über ungerade K summiert, und mit X_g und Y_g dieselben Ausdrücke über die geraden K summiert. Dann ist für unsymmetrische Moleküle die mittlere Rotationsenergie

$$\bar{E} = kT\frac{X_u + X_g}{Y_u + Y_g} \tag{2}$$

und für symmetrische Moleküle

$$\bar{E} = kT\left(g_u \frac{X_u}{Y_u} + g_g \frac{X_g}{Y_g}\right), \tag{3}$$

wobei g_u und g_g die statistischen Gewichte der betreffenden Rotationstermzustände sind (bei H_2 ist $g_g = 1$, $g_u = 3$).

Die Rotationswärme c_{rot} ist definiert als

$$c_{rot} = \frac{d\bar{E}}{dT} = \frac{kZ}{Y} - \frac{kX^2}{Y^2}, \tag{4}$$

wobei

$$Z_u = \sigma^3 \sum_0^\infty{}_K K^2(K+1)^2(2K+1)\, e^{-\sigma K(K+1)}$$

ist, wenn über ungerade K summiert wird und Z_g dasselbe bei Summierung über gerade K bedeutet. Je nachdem ob das Molekül symmetrisch oder unsymmetrisch ist, steht X, Y, Z für X_u, Y_u, Z_u oder X_g, Y_g, Z_g oder $X_u + X_g$, $Y_u + Y_g$, $Z_u + Z_g$.

Die sechs Funktionen X_u, Y_u, Z_u, X_g, Y_g, Z_g in Abhängigkeit von σ habe ich mit einer Genauigkeit von 0,005 % für einige σ-Werte berechnet. Sie finden sich in Tabelle 1.

Tabelle 1.

$\frac{1}{\sigma} = \frac{kT}{hcB}$	X_g	Y_g	Z_g	X_u	Y_u	Z_u
1	0,074 30	1,012 4	0,455 9	0,812 50	0,406 0	1,630 3
2	0,377 70	0,624 65	1,009 75	0,603 85	0,560 45	0,864 01
3	0,476 17	0,562 70	1,072 70	0,528 23	0,556 33	0,928 60
4	0,495 10	0,544 15	1,016 37	0,500 22	0,543 55	0,983 40
5	0,498 27	0,534 75	1,002 95	0,498 95	0,534 69	0,997 37
10	0,499 65	0,517 04	1,000 06	0,499 67	0,517 02	0,999 94
25	0,499 92	0,506 72	0,999 96	0,499 92	0,506 72	0,999 96

Die Tabelle zeigt, daß für nicht ganz niedrige Temperaturen die Werte von X und Y in der Nähe von 0,5, die Werte von Z in der Nähe von 1 liegen. Es wird also

$$\frac{d\bar{E}}{dT} = c_{\text{rot}} \sim k.$$

Bei genauerer Rechnung zeigt sich, daß c_{rot} viel rascher an k herankommt, als die X Y und Z den Grenzwerten zustreben. Setzt man z. B. $X = 0{,}5 + x$, $Y = 0{,}5 + y$, $Z = 1 + z$, so ist

$$c_{\text{rot}} = k\frac{YZ - X^2}{Y^2} = k\frac{0{,}5(1+2y)(1+z) - 0{,}25(1+2x)^2}{0{,}25(1+2y)^2}$$

$$= k(1 - 4x + 2z - 4y^2).$$

Die besonders großen Abweichungen der Y von 0,5 kommen also erst im Quadrat vor. Die Werte von c_{rot} für nur gerade und nur ungerade Rotationsterme gibt die Tabelle 2, siehe außerdem die Fig. 1.

Tabelle 2.

$\frac{1}{\sigma} = \frac{kT}{hcB}$	$\frac{c_{\text{rot}}}{k}$ (ungerade)	$\frac{c_{\text{rot}}}{k}$ (gerade)
1	0,009 98	0,434 95
2	0,380 74	1,464 92
3	0,812 58	1,188 93
4	0,962 23	1,040 03
5	0,994 79	1,006 92
10	1,000 16	1,000 32
25	1,000 04	1,000 04

Berücksichtigung der Wechselwirkung von Schwingung und Rotation. Die Formel für die Rotationsterme

$$E(K) = hcBK(K+1)$$

ist nicht genau richtig, sondern in zweiter Näherung muß man

$$E(K) = hc\left\{BK(K+1) - DK^2(K+1)^2\right\} \qquad (5)$$

schreiben. Wir nehmen nun eine Abschätzung des Einflusses des neu hinzugebrachten Gliedes vor. Da D immer sehr klein gegen B ist, schreiben wir statt

$$e^{-hc\left\{\frac{BK(K+1)-DK^2(K+1)^2}{kT}\right\}}$$

einfacher

$$e^{-\sigma K(K+1)}\left\{1+\frac{D\sigma}{B}K^2(K+1)^2\right\}.$$

Bei der Summierung zur Bildung von $\bar{E}$ führen wir die Summation über die Hauptglieder wirklich aus und benutzen dabei die Ausdrücke X und Y des vorigen Abschnitts. Das Summieren über die Korrektionsglieder

$$e^{-\sigma K(K+1)}\frac{D\sigma}{B}K^2(K+1)^2 \text{ usw.}$$

ersetzen wir näherungsweise durch eine Integration. Es ergibt sich hierbei

$$\bar{E} = kT\frac{X}{Y}\left(1+\frac{4D}{B\sigma}\right). \qquad (6)$$

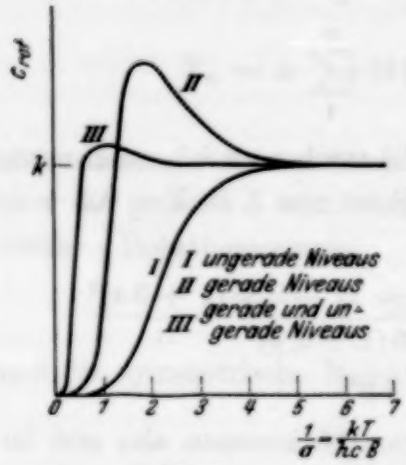


Fig. 1.
Rotationswärmen gegen die Temperatur aufgetragen.

Die Rotationswärme erhalten wir, indem wir wie oben $\bar{E}$ nach der Temperatur differenzieren:

$$c_{rot} = \frac{d\bar{E}}{dT} = k\left(1+\frac{8D}{B\sigma}\right), \qquad (7)$$

wobei allerdings $\frac{d}{dT}\left(kT\frac{X}{Y}\right)$ gleich k und im Korrektionsglied $\frac{X}{Y}$ gleich 1 gesetzt worden ist. Dies ist deshalb vernünftig, weil, wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, die Abweichungen hiervon fast immer sehr klein sind (siehe auch Tabelle 2). Wie oben steht in diesen Formeln bei un-

Tabelle 3[1]).

$\frac{1}{\sigma}=\frac{kT}{hcB}$	$T_{(absolut)}$	Prozentische Abweichungen von c_{rot} %
25,0	51,3°	+ 0,016
33,33	68,4	+ 0,020
50,0	102,5	+ 0,034
100,0	205,0	+ 0,068
200,0	410,0	+ 0,14

[1]) Die erforderlichen Molekülkonstanten sind der Arbeit von R. Mecke und K. Wurm (ZS. f. Phys. **61**, 37, 1930) entnommen.

symmetrischen Molekülen X und Y für $X_u + X_g$ bzw. $Y_u + Y_g$, bei symmetrischen Molekülen für X_u oder X_g bzw. Y_u oder Y_g. Bei symmetrischen Molekülen muß B im *Korrektionsglied* $4\,D/B\sigma$ durch $2\,B$ ersetzt werden, da der Abstand der Rotationsniveaus einer Folge verdoppelt erscheint.

Der Einfluß dieser Korrektion ist im allgemeinen nur sehr klein; man erhält z. B. bei Sauerstoff die in Tabelle 3 angegebenen prozentischen Abweichungen.

Berücksichtigung der Multiplettstruktur. Wir nehmen nun eine Berechnung des Einflusses der in manchen Fällen vorhandenen Multiplettstruktur auf die Rotationswärme vor.

Dublletterme. Die Dublettstruktur der Rotationsterme wird durch die folgende Formel gegeben[1]):

$$E(j) = hcB\left\{\frac{\alpha\Lambda}{2} + \left(j+\frac{1}{2}\right)^2 - \Lambda^2 \pm \frac{1}{2}\sqrt{4\left(j+\frac{1}{2}\right)^2 + \alpha(\alpha-4)\Lambda^2}\right\}. \quad (8)$$

Für großes α und nicht zu hohe Werte von j läßt sich die Wurzel in (8) nach Potenzen von $\frac{4(j+\frac{1}{2})^2}{\alpha(\alpha-4)\Lambda^2}$ entwickeln; man erhält

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{S} = -\frac{1}{2}:E(j) &= hcB\left[\left(j+\frac{1}{2}\right)^2\left(1+\frac{1}{a}\right)+\frac{a}{2}-\frac{6(j+\frac{1}{2})^4}{a^3}\right]+\text{konst.},\\ \mathfrak{S} = +\frac{1}{2}:E(j) &= hcB\left[\left(j+\frac{1}{2}\right)^2\left(1-\frac{1}{a}\right)-\frac{a}{2}+\frac{6(j+\frac{1}{2})^4}{a^3}\right]+\text{konst.},\end{aligned}\right\} \quad (9)$$

wobei a^2 gleich $\alpha(\alpha-4)\Lambda^2$ gesetzt ist. Für kleine j konvergiert die Reihe gut, für große j hingegen überhaupt nicht. Da aber die hohen Niveaus überhaupt nur wenig zur spezifischen Wärme beitragen, kann man sich darauf beschränken, die Korrektion für den Beitrag der Terme mit niedrigen j zu berechnen. Im folgenden behandeln wir $1/a$ und σ als kleine Größen und schreiben

$$e^{-\sigma\left[\left(j+\frac{1}{2}\right)^2\left(1\pm\frac{1}{a}\right)\pm\frac{a}{2}-\frac{6(j+\frac{1}{2})^4}{a^3}\right]}$$

$$= \left[1 \mp \frac{\sigma}{a}\left(\left(j+\frac{1}{2}\right)^2 - \frac{6(j+\frac{1}{2})^4}{a^2}\right) + \frac{\sigma^2}{2a^2}\left(j+\frac{1}{2}\right)^4\right] e^{-\sigma j(j+1)} e^{-\frac{\sigma}{4}} e^{\pm\frac{a\sigma}{2}}.$$

Wie im vorigen Abschnitt ersetzen wir die Summation über die Korrektionsglieder durch eine Integration. Für $\overline{E}$ ergibt sich in erster Näherung

$$\overline{E} = kT\frac{X}{Y}\left[1-\left(\frac{a\sigma}{2}-\frac{4}{a}+\frac{48}{a^3\sigma}\right)\tanh\frac{a\sigma}{2}-\frac{3\sigma}{4}+\left(\sigma-\frac{24}{a^3}\right)\tanh^2\frac{a\sigma}{2}\right] \quad (10)$$

[1]) E. L. Hill u. J. H. van Vleck, Phys. Rev. **32**, 250, 1928.

und nach Differenzieren nach der Temperatur für c_{rot}:

$$c_{rot} = k\left[1 + \frac{1}{\cosh^2\frac{a\sigma}{2}}\left\{\frac{a^2\sigma^2}{4} - 2\sigma + \frac{24}{a^3} - \left(a^2\sigma^2 - \frac{24\,\sigma}{a}\right)\tanh\frac{a\sigma}{2}\right\} + \left(\frac{4}{a} - \frac{96}{a^3\sigma}\right)\tanh\frac{a\sigma}{2} - \frac{24}{a^3}\tanh^2\frac{a\sigma}{2}\right] \quad (11)$$

[siehe hierbei die Bemerkungen zu Gleichung (7) des vorigen Abschnitts].

Das Glied $\frac{a^2\sigma^2}{4\cosh^2\frac{a\sigma}{2}}$ wurde schon von Schottky[1]) ermittelt und von Eucken und d'Or[2]) bei der Anwendung auf NO berücksichtigt.

Die Rotationswärme von NO nach Gleichung (11) ist in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4[3]).

$\frac{1}{\sigma} = \frac{kT}{hcB}$	$T_{(absolut)}$	$\frac{c_{rot}}{k}$	$\frac{c_{rot}}{k}$ (Hauptglied)
33,33	81,4°	1,426	—
50,0	122,2	1,306	1,312
75,0	183,3	1,173	1,178
100,0	244,4	1,104	1,109

Die experimentellen Messungen sind aber nicht genau genug, um die kleinen hinzukommenden Korrektionen erkennen zu lassen.

Die Multiplettstruktur bei Σ-Termen. Die Multiplettstruktur von $^2\Sigma$ und $^3\Sigma$ kann meist ausreichend beschrieben werden durch die Formeln:

$$\left.\begin{array}{ll} ^2\Sigma\colon & \left\{\begin{array}{l} E_+ = hcB_+K(K+1) \\ E_- = hcB_-K(K+1) \end{array}\right. \\ ^3\Sigma\colon & \left\{\begin{array}{l} E_+ = hcB_+K(K+1) \\ E_0 = hcB\ K(K+1) \\ E_- = hcB_-K(K+1) \end{array}\right. \end{array}\right\} \quad (12)$$

Da für die verschiedenen Termreihen die statistischen Gewichte nicht dieselben sind, müssen die Formeln zur Berechnung der spezifischen Wärmen etwas abgeändert werden. Es zeigt sich aber, daß der Einfluß der statistischen Gewichte wieder herausfällt und daß nur die Verschiedenheit der

[1]) W. Schottky, Phys. ZS. **23**, 148, 1932.
[2]) A. Eucken u. L. d'Or, Göttinger Nachr. 1932, Nr. 3, S. 107.
[3]) Die erforderlichen Molekülkonstanten sind in Weizels Bandenspektren, Handb. d. Experimentalphysik, I. Erg.-Bd., S. 371, angegeben.

B-Werte eine Korrektion ergibt. Im Resultat ergeben sich die folgenden Korrektionen:

$$\left.\begin{aligned} {}^2\Sigma\colon\ c_{\text{rot}} &= k\left(1-\tfrac{3}{4}\sigma^{3/2}\gamma\,\Gamma\left(\tfrac{1}{2}\right)\right),\\ {}^3\Sigma\colon\ c_{\text{rot}} &= k\left(1-\sigma^{3/2}\gamma\,\Gamma\left(\tfrac{1}{2}\right)\right),\end{aligned}\right\} \tag{13}$$

wobei

$$\sigma=\frac{hcB}{kT};\quad B=\frac{B_+ + B_-}{2}=\frac{B_+}{1+\gamma}=\frac{B_-}{1-\gamma}.$$

Die Aufspaltung des Grundterms des Sauerstoffs (${}^3\Sigma$) läßt sich für unsere Zwecke am besten darstellen durch die folgende Formel:

$$\left.\begin{aligned} E_+ &= hcB\,[K\,(K+1)-\varepsilon],\\ E_0 &= hcB\ \ K\,(K+1),\\ E_- &= hcB\,[K\,(K+1)-\varepsilon],\end{aligned}\right\} \tag{14}$$

wo ε die mittlere Aufspaltung darstellt. Für die spezifische Wärme ergibt sich das Korrektionsglied

$$c_{\text{rot}}=k\left[1+\tfrac{5}{9}\,\varepsilon^2\sigma^3\right]. \tag{15}$$

Tabelle 5 gibt die prozentischen Abweichungen von c_{rot} von k bei Sauerstoff infolge der Multiplettaufspaltung an.

Tabelle 5[1]).

$\frac{1}{\sigma}=\frac{kT}{hcB}$	$T_{\text{(absolut)}}$	Abweichungen von k %
25,0	51,3°	+ 0,17
33,3	68,4	+ 0,09
50,0	102,5	+ 0,04
75,0	154,0	+ 0,02
100,0	205,0	+ 0,01

II. Die Schwingungswärme.

Die Schwingungswärme eines harmonischen Oszillators ist bekanntlich

$$c_{\text{osc.}}=\frac{k\sigma_\nu^2 e^{\sigma_\nu}}{(e^{\sigma_\nu}-1)^2},\qquad \text{wo}\quad \sigma_\nu=\frac{hc\omega}{kT}.$$

Wir nehmen nun eine Berechnung der Schwingungswärme eines anharmonischen Oszillators vor, dessen Termstruktur in erster Näherung folgendermaßen lautet:

$$E(v)=hc\,(\omega_0 v-\omega_0 x v^2). \tag{16}$$

[1]) Die erforderlichen Daten sind der Arbeit von R. Mecke und R. M. Badger, ZS. f. Phys. **60**, 59, 1930, entnommen.

Natürlich ist die Aufstellung einer allgemeinen Formel nur für diejenigen zweiatomigen Moleküle zweckmäßig, deren Schwingungsstufen ziemlich dicht aneinander liegen (wie z. B. die Halogene, Halogenide u. a.), und auch dann nur für ziemlich hohe Temperatur. Es muß eben die Zahl der Schwingungsterme, die besetzt sind, ziemlich groß sein. Für $\bar{E}$ erhalten wir

$$\bar{E} = \frac{\sum h c (\omega_0 v - \omega_0 v x)\left(1 + \frac{\omega_0 x \sigma_v v^2}{\omega_0}\right) e^{-\sigma_v v}}{\sum_v \left(1 + \frac{\omega_0 x \sigma_v v^2}{\omega_0}\right) e^{-\sigma_v v}}. \qquad (17)$$

In den Korrektionsgliedern $\frac{\omega_0 x \sigma v^2}{\omega_0} e^{-\sigma_v v}$ usw. ersetzen wir die Summation durch eine Integration, wodurch sich

$$\bar{E} = \frac{h c \omega_0}{e^{\sigma_v} - 1}\left\{1 + \frac{4\omega_0 x (e^{\sigma_v} - 1)^2}{\omega_0 \sigma_v^3 e^{\sigma}} - \frac{2\omega_0 x (e^{\sigma_v} - 1)}{\omega_0 \sigma_v^3}\right\} \qquad (18)$$

ergibt. Die Schwingungswärme ist

$$c_{\text{osc.}} = k\left\{\frac{\sigma_v^2 e^{\sigma_v}}{(e^{\sigma_v} - 1)^2} + \frac{2\omega_0 x}{\omega_0}\left[\frac{12(1 - e^{-\sigma_v})}{\sigma_v^3} - \frac{4 e^{-\sigma_v}}{\sigma_v} - e^{-\sigma_v}\right]\right\}, \qquad (19)$$

wenn man $\bar{E}$ nach der Temperatur differenziert.

In solchen Fällen, wo die Schwingungsquanten ziemlich groß sind, und das ist bei zweiatomigen Molekülen die Regel, sind die Voraussetzungen für die Integration *nicht* gegeben. Es bleibt dann gar nichts übrig, als die Zustandssumme unter Benutzung der empirischen Schwingungsterme durch Berechnung der einzelnen Glieder zu ermitteln. Für nicht zu hohe Temperaturen ist dies nicht sonderlich mühsam.

III. Die Bedeutung der klassischen Freiheitsgrade in der Quantenstatistik.

Die hier angestellten Überlegungen lassen sich zu einer Diskussion der Bedeutung der Zahl der Freiheitsgrade, die man bei Näherungsrechnungen mit klassischen Methoden anwendet, vertiefen. Ein klassischer Freiheitsgrad trägt zur Gesamtenergie den Betrag $\frac{1}{2} kT$ pro Molekül, zur spezifischen Wärme den Betrag $\frac{1}{2} k$ bei, wenn dieser Freiheitsgrad nur kinetische Energie aufnimmt, den doppelten Betrag, wenn er ebensoviel potentielle wie kinetische Energie aufnimmt. Diese Betrachtungsweise ist der Quantenstatistik völlig fremd, da bei ihr die Unterscheidung von kinetischer und potentieller Energie nicht vorkommt, sondern die Gesamtenergie ganz allein die Zustände des Systems charakterisiert. Wir müssen nun sehen, wie vom Standpunkt der Quantenstatistik aus das Resultat, das die klassi-

sche Statistik in die Zahl der Freiheitsgrade zusammenfaßt, zustande kommt.

Gegeben sei uns eine gewisse Termmannigfaltigkeit. Soweit die Terme diskret sind, und das setzen wir voraus, ist die Mannigfaltigkeit abzählbar. Trotzdem kann diese Mannigfaltigkeit mehrdimensional sein. Insbesondere kann aber auch die Mehrdimensionalität der Termmannigfaltigkeit auftreten, ohne daß im klassischen Sinne das Modell mehr als einen Freiheitsgrad besitzt, ebenso wie ein klassisches Modell mit mehr als einem Freiheitsgrad ein nur eindimensionales Termschema ergeben kann. Nur muß man ganz klar ausdrücken, was man unter einer ein-, zwei- usw. dimensionalen Termmannigfaltigkeit verstehen will.

Hat man eine Termstruktur wie beim harmonischen Oszillator

$$E_v = hc\omega\,(v + \tfrac{1}{2}),$$

so hat die Termmannigfaltigkeit im Unendlichen (für unendliche v) eine Häufungsstelle, die wir eindimensional nennen wollen. Einer Termstruktur

$$E_K = hcBK^2$$

wollen wir für unendliche K eine $\frac{1}{2}$dimensionale Häufungsstelle zuschreiben. Ganz allgemein werden wir einer Termstruktur

$$E_x = A\,x^n$$

eine $1/n$-dimensionale Mannigfaltigkeit zuordnen. Eine Komplikation tritt ein, wenn die Terme nicht das statistische Gewicht 1 besitzen. Beim Rotator mit der Termstruktur

$$E_K = hcBK\,(K + 1),$$

die an sich $\frac{1}{2}$-dimensional ist, haben die Terme das statistische Gewicht $g = (2K + 1)$, und dies verursacht, daß bei der Berechnung der statistischen Größen die Mannigfaltigkeit der Terme für $K = \infty$ doch eindimensional statt $\frac{1}{2}$-idmensional *erscheint*. Sei im allgemeinen Falle

$$E_x = A\,x^n,$$
$$g_x = B\,x^m,$$

so haben wir als wirksame Dimension der Termmannigfaltigkeit $m + 1/n$.

Eine weitere Komplikation tritt ein, wenn die Termstruktur oder auch die statistischen Gewichte nicht einfach mit einer Potenz der (Quantenzahlen) ganzen Zahlen gehen, wie dies ja eigentlich stets der Fall ist. Nehmen wir z. B. bei der Rotation die tatsächliche Formel

$$E_{\text{rot}} = hcBK\,(K + 1) - hcDK^2\,(K + 1)^2,$$

so liegt diese Termstruktur (ohne Berücksichtigung des statistischen Gewichts) zwischen einer $\frac{1}{2}$-dimensionalen und einer eindimensionalen, da das Korrektionsglied die Terme etwas zusammendrängt.

Anwendbar sind diese Überlegungen selbstverständlich nur dann, wenn die Verhältnisse so liegen, um eine klassische korrespondenzmäßige Darstellung überhaupt zu gestatten. Da aber schon recht mäßige Werte der Quantenzahlen ausreichen, um die Werte der mittleren Energie bzw. der spezifischen Wärme zu charakterisieren, kommt es also auf die Termstruktur bei mäßig hohen Quantenzahlen an. Je nachdem ob dort die Struktur einer oben als $\frac{1}{2}$-, ein-, zwei- usw. dimensional charakterisierten Termstruktur nahesteht, je nachdem scheint das Modell 1, 2, 4 Freiheitsgrade zu besitzen. Eine Dimension ist zwei klassischen Freiheitsgraden äquivalent.

Dem deutschen akademischen Austauschdienst bin ich für die Verleihung eines Stipendiums zu Dank verpflichtet. Außerdem möchte ich Herrn Prof. Weizel für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für zahlreiche Ratschläge herzlichst danken.

Über einen magnetomechanischen Effekt.

Von **N. Akulov** und **E. Kondorsky** in Moskau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. August 1932.)

Die Verteilungsfunktion der Spinfäden in elastisch deformierten Einkristallen als Funktion der äußeren Feldstärke und Spannung wird ausgewertet. Die erhaltenen Beziehungen werden angewandt zur Berechnung der Magnetostriktion des elastisch deformierten Einkristalls, für eine beliebige Richtung der Spannung, und des Feldes relativ zu den Kristallachsen. Die Möglichkeit einer Längenänderung in ferromagnetischen Materialien infolge der Umorientierung der Spine unter dem Einfluß der elastischen Spannung, die auch bei Abwesenheit eines äußeren Feldes stattfindet („die Mechanostriktion"), ist festgestellt. Demzufolge ist das Hookesche Gesetz für Ferromagnetika nicht als streng geltend zu betrachten. Durch Verminderung der Mechanostriktion mit der Magnetisierung wird der ΔE-Effekt erklärt.

Unter dem Einfluß einer elastischen Deformation erhalten die Spinmomente in einem ferromagnetischen Einkristall eine Veränderung in ihrer Verteilung relativ zu den Achsen leichterer Magnetisierung. Diese Veränderung ist eine der Ursachen für verschiedene Effekte, die mit der Deformation der Ferromagnetika verknüpft sind. Demzufolge ist die Ausarbeitung einer Methode zur Berechnung der Verteilungsfunktion in den elastisch deformierten Einkristallen von Interesse.

Wir benutzen dazu erstens die allgemeinen Formeln für die magnetische Energie eines deformierten Gitters[1]) und die statistische Methode von Heisenberg[2]) zur Berechnung der Magnetostriktion des Einkristalls als Funktion der Magnetisierungsintensität J. Wir verallgemeinern diese Methode so, daß außer dem Parameter J auch 1. die Energie des äußeren Feldes und 2. die Deformationsenergie in Betracht gezogen wird.

Wir bezeichnen mit N_i und $\overline{N}_i$ die Zahl der Spinfäden, die parallel bzw. antiparallel einer der Achsen leichterer Magnetisierung gerichtet sind. Die statistische Wahrscheinlichkeit einer Verteilung der Spinfäden zwischen den Z-Achsen leichterer Magnetisierung ist

$$W = \frac{N}{N_1 \overline{N}_1 N_2 \overline{N}_2 \dots N_z \overline{N}_z}, \tag{1}$$

wo N die Gesamtzahl der Fäden (im Kubikzentimeter), d. h.

$$N = \sum_i^z N_i + \sum_i^z \overline{N}_i = \sum_i^z (N_i + \overline{N}_i). \tag{2}$$

---

[1]) N. Akulov, ZS. f. Phys. **52**, 389, 1928.
[2]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **69**, 287, 1931.

Das magnetische Moment eines Fadens ist J_0/N, wo J_0 die Sättigungsintensität des Kristalls ist. Das resultierende Moment sämtlicher Fäden, die längs einer der Achsen l. M. gerichtet sind, ist $(N_i - \overline{N_i})\frac{J_0}{N}$.

Bezeichnet man mit s_i einen der Z Kosinusse der Winkel zwischen den Achsen leichterer Magnetisierung und der Magnetisierungsrichtung, so hat man für die Magnetisierungsintensität des Kristalls:

$$J = \frac{J_0}{N}\sum_i^z (N_i - \overline{N_i})\, s_i. \tag{3}$$

Die Energie des Kristalls im äußeren Felde (H) wird:

$$U_a = -HJ\cos(HJ). \tag{4}$$

Wirkt auf den Kristall in der Richtung $\mathfrak{B}$ eine Ziehkraft F, so hat man noch die Deformationsenergie:

$$U_a = -F\lambda, \tag{5}$$

wo λ die relative Längenänderung des Kristalls ist.

Für die relative Längenänderung des Kristalls in der Richtung $\mathfrak{B}(V_1 V_2 V_3)$, die infolge der Richtungsänderung der Spine stattfindet[1]), gilt:

$$\begin{aligned}\lambda = &-\varkappa_1(\sigma_1^2 V_1^2 + \sigma_2^2 V_2^2 + \sigma_3^1 V_3^1)\\ &+ 2\varkappa_2(\sigma_1\sigma_2 V_1 V_2 + \sigma_2\sigma_3 V_2 V_3 + \sigma_3\sigma_1 V_3 V_1).\end{aligned} \tag{6}$$

Hier ist $\mathfrak{s}(\sigma_1\sigma_2\sigma_3)$ die Richtung des Spins relativ zu den tetragonalen Achsen des Kristalls. Wir betrachten hier den Fall kleiner J. Die Richtungsänderung der Spine wird dann durch den Inversionsprozeß stattfinden, so daß die Spinfäden immer längs der Achsen leichterer Magnetisierung gerichtet sein werden. Man hat also nur $2Z$ mögliche Spinrichtungen. Dabei ist in regulären Einkristallen $Z = 3$, wenn die Achsen l. M. mit den tetragonalen Achsen zusammenfallen, oder $Z = 4$, wenn die Achsen l. M. längs den trigonalen Achsen gerichtet sind.

Im ersten Falle hat man die folgenden Systeme von σ_i-Werten:

$$\left.\begin{array}{lll}\sigma_1 = \pm 1 & \sigma_2 = 0 & \sigma_3 = 0\\ \sigma_1 = 0 & \sigma_2 = \pm 1 & \sigma_3 = 0\\ \sigma_1 = 0 & \sigma_2 = 0 & \sigma_3 = \pm 1\end{array}\right\} \tag{7}$$

Sind nur diese Werte σ_i möglich, so hat man die Identität:

$$\sigma_1^2 V_1^2 + \sigma_2^1 V_2^2 + \sigma_3^2 V_3^2 = (\sigma_1 V_1 + \sigma_2 V_2 + \sigma_3 V_3)^2 = \cos^2(\mathfrak{s}\,\mathfrak{B}). \tag{8}$$

Geht man mit (9) in (6) ein, so erhält man die folgende einfache Formel:

$$\lambda = -\varkappa_1 \cos^2(\mathfrak{s}\,\mathfrak{B}). \tag{9}$$

---

[1]) N. Akulov, ZS. f. Phys. **52**, 389, 1928.

Nur solche Vorgänge werden also mit der Längenänderung des Gitters längs $\mathfrak{B}$ verknüpft, bei denen $\cos^2(\mathfrak{B}\mathfrak{s})$ sich ändert. Das relative Volumen des Kristalls, in dem die Spinmomente längs einer der Achsen leichterer Magnetisierung (i) gerichtet sind, ist $(N_i + \bar{N}_i)/N$. Bei gleichmäßiger Verteilung der Spinmomente im undeformierten und unmagnetischen Kristall ist dies Verhältnis gleich $\frac{1}{3}$. Berücksichtigt man die Formel (9), so ergibt sich für die Längenänderung des Kristalls, die infolge irgendeiner Verteilungsänderung der Spinfäden stattfindet, der folgende Ausdruck:

$$\lambda = \sum_i^z \varkappa_1 \left[\frac{1}{3} - \frac{1}{N}(N_i + \bar{N}_i)\right] V_i^2, \tag{10}$$

wo V_i der Kosinus des Winkels zwischen $\mathfrak{B}$ und einer der Achsen leichterer Magnetisierung ist [d. h. $V_i = \cos(\mathfrak{s}_i \mathfrak{B})$].

Setzt man diesen Wert in (5) ein, und berücksichtigt man (3), so erhält man für die gesamte magnetische Energie des Kristalls:

$$U = -HJ_0 \cos(HJ) \sum_i^z (n_i - \bar{n}_i) s_i - \varkappa_1 F \sum_i^z [\tfrac{1}{3} - (n_i + \bar{n}_i)] V_i^2 \tag{11}$$

mit der Abkürzung

$$n_i = \frac{N_i}{N}. \tag{12}$$

Um die Verteilung der Spinfäden, die einem gegebenen H und F entspricht, zu finden, setzen wir die erste Variation von W gleich Null. Dabei muß außer dem $U = \text{const.}$ noch die Bedingung

$$\sum n_i = 1$$

erfüllt werden. Berücksichtigt man, daß bei großen N_i die Formel (1) in folgender Weise geschrieben werden kann:

$$\lg W = -\sum_i^z n_i \lg n_i - \sum_i^z \bar{n}_i \lg n_i, \tag{13}$$

so erhält man also

$$\delta \Big\{ L_2 \Big(-HJ_0 \cos(HJ) \sum_i^z (n_i - \bar{n}_i) s_1 - \varkappa_1 F \sum_i^z [\tfrac{1}{3} - (n_i + \bar{n}_i) V_i^2 \Big) + L_1 \sum_i^z (n_i + \bar{n}_i) - \sum_i^z n_i \lg n_i - \sum_i^z \bar{n}_i \lg \bar{n}_i \Big\} = 0, \tag{14}$$

wo L_1 und L_2 die beiden Lagrangeschen Faktoren sind. Aus (14) findet man die folgenden $2Z$-Bedingungen:

$$-1 - \lg n_i + L_1 + L_2(-HJ_0 \cos(HJ) s_i + FH_1 V_i^2) = 0 \tag{15}$$

und

$$-1 - \lg \bar{n}_i + L_1 + L_2(+HJ_0 \cos(HJ) s_i + FH_1 V_i^2) = 0. \tag{15'}$$

Nach Ausschluß der Lagrangeschen Koeffizienten erhält man die folgenden Beziehungen:

$$\left(\frac{\bar{n}_i}{n_i}\right)^{1/s_i} = \left(\frac{\bar{n}_k}{n_k}\right)^{1/s_k}, \tag{16}$$

$$\left(\frac{\bar{n}_i}{n_i}\right)^{\alpha_{ki}} (n_i\,\bar{n}_i)^{\beta_i} = (n_k\,\bar{n}_k)^{\beta_i}. \tag{17}$$

Dabei ist

$$\alpha_{ki} = \frac{\varkappa_1 F}{J_0^2}(V_k^2 - V_i^2) \tag{18}$$

und

$$\beta_i = \frac{H}{J_0}\cos(H\,J)\,s_i. \tag{19}$$

Die Formel (16) zeigt, daß das Verhältnis $\bar{n}_i/n_i$ von der Richtung der Ziehkraft F unabhängig ist.

Setzt man $F = 0$, so erhält man aus (17):

$$n_i\bar{n}_i = n_k\bar{n}_k, \tag{20}$$

d. h. *das Produkt $n_i n_i$ ist von der Magnetisierungsrichtung des Kristalls* unabhängig.

Bis jetzt gelten die Beziehungen bei beliebigem Z. Wir führen jetzt die Rechnungen für den Fall $Z = 3$ (z. B. Fe) weiter. Um (16) und (17) aufzulösen, benutzen wir die Identität:

$$n_i + \bar{n}_i = 1 - \sum_{k\,i}^{z}{}'(n_k + \bar{n}_k) = 1 - \sum_{k}^{z}{}' \sqrt{n_k\bar{n}_k}\left[\left(\frac{\bar{n}_k}{n_k}\right)^{1/2} + \left(\frac{\bar{n}_k}{n_k}\right)^{-1/2}\right]. \tag{21}$$

Bezeichnet man weiter mit j das Verhältnis J/J_0, so hat man

$$n_i - \bar{n}_i = s_i j. \tag{22}$$

Geht man mit (22), (16) und (17) in die Identität (21) ein, so ergibt sich für n_i die Beziehung:

$$1 - 2n_i + s_i j = n_i\left(1 - \frac{s_i j}{n_i}\right)^{1/2} \sum_{k \neq i}^{z}{}'\left(1 - \frac{s_i j}{n_i}\right)^{\frac{1}{2}\frac{\alpha_{ik}}{\beta_i}}\left[\left(1 - \frac{s_i j}{n_i}\right)^{\frac{1}{2}\frac{s_k}{s_i}} + \left(1 - \frac{s_i j}{n_i}\right)^{-\frac{1}{2}\frac{s_k}{s_i}}\right]. \tag{23}$$

Diese Gleichung läßt sich im allgemeinen nur für kleines j und kleines α_{ik} lösen. Es werden hier die Glieder mit α, j^2 und αj^2 beibehalten.

Entwickelt man die Formel (23) nach Potenzen von j, so erhält man bei der betrachteten Annäherung:

$$n_i = \frac{1}{6} + \frac{1}{2}s_i j + 6\frac{\chi}{p}\sum_{k}{}'\alpha_{ik} + \frac{1}{4}(3s_i^2 - 1)j^2 - \frac{1}{4}(4s_i^2 - 1)\frac{\chi}{p}\sum_{k}{}'\alpha_{ik} + \frac{3}{4}\frac{\chi}{p}j^2\sum_{k}{}'\alpha_{ik}s_k^2. \tag{24}$$

Hier ist mit χ die Suszeptibilität J/H bezeichnet und für $P\cos(HJ)$ abgekürzt p gesetzt.

Bei Benutzung von (24) und (22) läßt sich $\bar{n}_i$ finden.

Damit erhält man die Verteilungsfunktion der Spinfäden für Kristalle mit verschiedener Suszeptibilität, für eine beliebige Magnetisierungsrichtung (J) und eine beliebige Richtung der Ziehkraft.

Mit Benutzung von (24) können jetzt die verschiedenen Eigenschaften eines elastisch deformierten Einkristalls und auch eines Polykristalls bei kleinen j berechnet werden.

Wir wollen hier die Längenänderung, die der Kristall unter dem Einfluß der Magnetisierung und der Ziehkraft F erleidet, berechnen.

Setzt man die Werte für n_i, $\bar{n}_i$ aus (24) und (22) in (10) ein, so erhält man:

$$\lambda = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3, \tag{25}$$

wo

$$\lambda_1 = -\tfrac{1}{2}\varkappa_1\{3(s_1^2V_1^2 + s_2^2V_2^2 + s_3^2V_3^2) - 1\}j^2 \tag{26}$$

$$\lambda_2 = -\frac{1}{2}\varkappa_1^2\frac{\chi F}{pJ_0^2}\{12(s_1^2V_1^4 + s_2^2V_2^4 + s_3^2V_3^4) - 6(V_1^4 + V_2^4 + V_3^4) - s_1^2V_1^2 + s_2^2V_2^4 + s_3^2V_3^2) + 1\}j^2, \tag{27}$$

$$\lambda_3 = \frac{1}{3}\frac{\chi F}{pJ_0^2}\varkappa_1^2\{3(V_1^4 + V_2^4 + V_3^4) - 1\}. \tag{28}$$

Jeder dieser Ausdrücke hat seine physikalische eigene Bedeutung.

a) λ_1 ist von F unabhängig und stellt die dem Falle $F = 0$ entsprechende Magnetostriktion dar. Vergleicht man die Formel (6), die die Änderung des Kristalls für den Fall der Sättigung ergibt, mit der Formel (26), die die Magnetostriktion für den Fall der kleinen j darstellt, so kann festgestellt werden, daß wie im Falle $\mathfrak{B}\|J$ oder $\mathfrak{B}|J$ die Abhängigkeit der Längenänderung von J und $\mathfrak{B}$ von derselben Art ist. Das Anisotropiegesetz gilt also nicht nur für Sättigung, sondern auch für kleinen j.

Es besteht aber der folgende wichtige Unterschied zwischen den Ausdrücken (26) und (6). Im Falle der Sättigung hängt λ von den beiden Parametern $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ ab und kann in Abhängigkeit von $\mathfrak{s}$ oder $\mathfrak{B}$ sein Vorzeichen ändern. Für kleine j hängt aber λ nur von $\varkappa_1$ ab und hat immer dasselbe Vorzeichen. Für Eisen ist z. B. $\varkappa_1$ negativ, und λ unabhängig von $\mathfrak{s}$ und $\mathfrak{B}$ positiv (für kleine j).

Diese Resultate stimmen mit den Messungsergebnissen von K. Honda und Y. Mashiyama[1]) überein.

---

[1]) K. Honda u. S. Mashiyama, Sc. Report Tohoku Univ. **15**, 755, 1926.

Zum Vergleich mit der Erfahrung berechnen wir die Magnetostriktion eines pseudoisotropen Polykristalls und zwar den Longitudinaleffekt $(\mathfrak{s}||\mathfrak{B})$. Der Mittelwert von $s_1^2 s_2^2 + s_2^2 s_3^2 + s_3^2 s_1^2$ ist in diesem Falle gleich $^1/_5$ [1]). Bei Benutzung der Identität: $(s_1^2 + s_2^2 + s_3^2) = 1$ erhält man dann:

$$(s_1^4 + s_2^4 + s_3^4) = \tfrac{3}{5}. \tag{29}$$

Man hat also bei der Benutzung von (26) und (29) für den Polykristall:

$$\lambda_1 = -\tfrac{2}{5}\varkappa_1 j^2. \tag{30}$$

Dabei ist nach (10):

$$\tfrac{2}{3}\varkappa_1 = -(\lambda_{100})_{J=J_0} = -\lambda_0. \tag{31}$$

Die Messungen von Webster ergeben:

$$(\lambda_{100})_{J=J_0} = 19 \cdot 10^{-6}.$$

Man hat also

$$\varkappa_1 = -29 \cdot 10^{-6}. \tag{32}$$

Das nach Formel (30) bei Benutzung von (32) ausgewertete $\bar{\lambda}$ ist in Fig. 1 dargestellt. Die Kreuze bedeuten die Messungsergebnisse von A. Schultze.

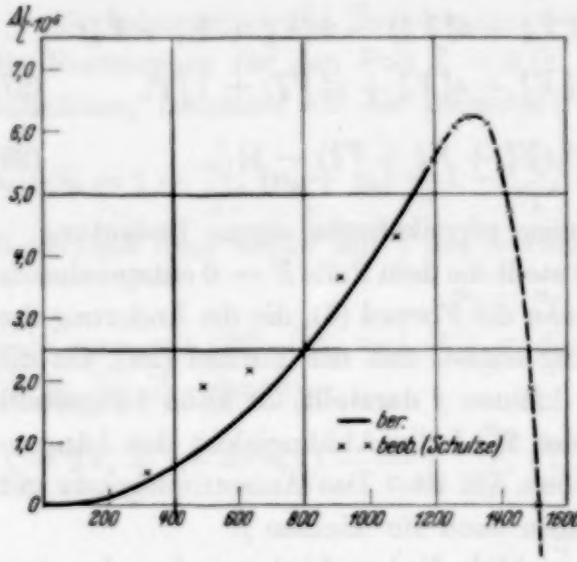


Fig. 1.

Wir gehen nun zum zweiten Summanden in Gleichung (25) über.

b) Der zweite Summand auf der rechten Seite von (26) gibt die Veränderung der Magnetostriktion unter dem Einfluß der elastischen Spannungen. Diese Veränderungen wurden von L. W. McKeehan und P. P. Cioffi an Eisen-Nickellegierungen beobachtet. Die relative Änderung von λ hatte bei verschiedenen Legierungen verschiedene Vorzeichen. Betrachtet man aber die von L. W. McKeehan und P. P. Cioffi[2]) gegebenen Kurven, so sieht man, daß $(d\lambda/dF)_j$ in allen Fällen negativ wird. Diese interessante Tatsache steht in Einklang mit der Formel (27). Man erhält nämlich aus (27) mit Benutzung von (32) für polykristallines Material:

$$\lambda_2 = -\frac{153}{70}\frac{F\chi}{J_0^2} j^2 \lambda_0^2. \tag{33}$$

[1]) N. Akulov, ZS. f. Phys. **66**, 533, 1930.
[2]) L. W. Mc Keehan u. P. P. Cioffi, Phys. Rev. (2) **28**, 146, 1926.

Daraus folgt:

$$\left(\frac{d\lambda}{dF}\right)_j = -\frac{153}{70}\frac{\chi}{J_0^2} j^2 \lambda_0^2 < 0. \tag{34}$$

Aus (26) und (27) hat man für die Magnetostriktion eines elastisch deformierten Polykristalls:

$$\bar{\lambda} = \bar{\lambda}_1 + \bar{\lambda}_2 = C_1(1 - \tfrac{85}{14} C_1 F \chi) J^2, \tag{35}$$

wo

$$C_1 = -\tfrac{2}{5}\varkappa_1. \tag{36}$$

c) Die Formel (28) ergibt die Striktion (Längenänderung), die nicht unter *dem Einfluß des Magnetfeldes, sondern unter dem Einfluß der mechanischen Kraft stattfindet.*

Diese Längenänderung und die „Hookesche" Längenänderung, die auch in para- und diamagnetischen Substanzen unter dem Einfluß der äußeren Kraft F stattfindet und die dem Hookeschen Gesetz folgt, sind gründlich verschieden. Die erste ist verursacht durch die Beeinflussung der Querinversion unter dem Einfluß einer elastischen Spannung. Wir nennen diese Längenänderung *Mechanostriktion.* Die andere ist die Folge der unmittelbaren Wirkung der äußeren mechanischen Kraft auf das Gitter.

Durch das Vorhandensein der Mechanostriktion werden die Längenänderungen der Ferromagnetika von dem Hookeschen Gesetz abweichen. Die durch Mechanostriktion verursachte Längenänderung hat immer dasselbe Vorzeichen wie die Kraft F. Dadurch wird also die gesamte Längenänderung bei kleinen F und H immer größer, der Elastizitätsmodul also kleiner als bei großen F und H, wo die Querinversionen und dementsprechend die Mechanostriktion verschwindet. Durch das Verschwinden der Mechanostriktion bei der Magnetisierung wird der sogenannte ΔE-Effekt[1]), d. h. die Vergrößerung des Youngschen Moduls, bei der Magnetisierung erklärt.

Moskau, Ferromagnetisches Laboratorium. Physikalisches Institut der Universität.

---

[1]) K. Honda, S. Shimizu, S. Kuskabe, Phys. ZS. **3**, 380, 1902.

Über den Einfluß der elastischen Spannungen auf den Verlauf der Magnetisierungskurve.

Von **N. Akulov, A. Heifenbein** und **N. Byczkov** in Moskau.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 10. August 1932.)

Der Verlauf der Magnetisierungskurve der elastisch gespannten Ferromagnetika wird für kleinere Magnetisierungen theoretisch und experimentell untersucht. Die allgemeine Beziehung für die Suszeptibilität als Funktion der Spannung wird aufgestellt. Diese Beziehung zeigt in Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß: 1. die Anfangssuszeptibilität α mit der Ziehkraft F des Materials zu- oder abnimmt, je nachdem die Magnetostriktion für kleine Magnetisierungen positiv oder negativ ist; 2. die zweite Ableitung von $1/\alpha$ nach der Ziehkraft F aber immer positiv wird.

§ 1. Die wichtige Rolle, die die elastische Deformation des Materials in dem Verlauf der Magnetisierungskurve spielt, ist bekannt. Man hat aber bis jetzt keine Theorie, die die Abhängigkeit der Magnetisierungskurve von der elastischen Deformation des Materials quantitativ erklären könnte.

Für kleine Magnetisierungen gelang es R. Becker[1]), die folgende Abhängigkeit der Suszeptibilität χ von der Ziehkraft F aufzustellen:

$$\chi F = \text{const.} \tag{1}$$

Die von R. Becker und M. Kersten[2]) am Ni durchgeführten umfangreichen Messungen ergaben die Richtigkeit dieser Beziehung für große F. Es wird hier gezeigt, daß bei Fe aber ebenso auch bei allen Materialien mit positiver Magnetostriktion χ mit dem Ausziehen des Materials nicht vermindert wird, wie es die Formel (1) verlangt, sondern anwächst.

Unsere Aufgabe besteht in der Aufstellung einer allgemeineren Beziehung, die den Verlauf der Magnetisierungskurve eines beliebigen elastisch deformierten Materials in kleinen Feldern zu berechnen erlaubt.

§ 2. Seien H_0 und H die Feldstärken, die für die Magnetisierung eines Polykristalls bis zur Intensität J erforderlich sind für den Fall, daß er unbelastet ist bzw. daß längs H die Ziehkraft F wirkt.

Ist die Magnetisierungsarbeit eine eindeutige Funktion von J, was aber nur dann der Fall sein kann, wenn die Hysteresisverluste gegenüber der Magnetisierarbeit vernachlässigt werden können, so wird die Differenz

---

[1]) R. Becker, ZS. f. Phys. **62**, 253, 1930.

[2]) R. Becker u. M. Kersten, ZS. f. Phys. **64**, 660, 1930. Siehe auch M. Kersten, ebenda **71**, 553, 1931.

der Magnetisierungsarbeiten des freien und des belasteten Körpers gleich der Arbeit der Kraft F:

$$\int_0^J H_0\,dJ - \int_0^J H\,dJ = \lambda F, \tag{2}$$

wo λ die Magnetostriktion bei der Magnetisierung bis J ist.

Die Magnetostriktion λ ist auch bei $J = \text{const}$ eine Funktion von F, wie es die Messungen von McKeehan und P. Cioffi[1]) und die Berechnungen von einem von uns und von E. Kondorsky zeigten[2]). Die Theorie ergibt für λ die folgende Beziehung:

$$\lambda = C_0(1 - 2a\,C_0\chi F)\,J^2 \equiv C J^2 \tag{3}$$

mit der Abkürzung:

$$C_0 = \frac{2}{5}\,\frac{\varkappa_1}{J_0^2}. \tag{3'}$$

Dabei ist a ein Zahlenfaktor, der von der Gitterart abhängt. Für reguläres körperzentriertes Gitter ist $a = 85/28$ und $\varkappa_1 = 3/2\,(\lambda_{100})_{J=J_0}$. Setzt man (3) in (2) ein und differenziert die beiden Seiten nach J, so ergibt sich

$$\frac{1}{\chi_0} - \frac{1}{\chi} = 2CF, \tag{4}$$

wo

$$\underline{C = C_0(1 - 2\,a C_0\,\chi \cdot F).} \tag{4'}$$

Bei der Benutzung von (4) erhält man für die kleinen F

$$\left(\frac{d}{dF}\,\frac{1}{\chi}\right)_{F \to 0} = -2C_0 \tag{5}$$

und

$$\left(\frac{d^2}{dF^2}\,\frac{1}{\chi}\right)_{F \to 0} = -2\,\frac{dC}{dF} = 4\,a\,C_0^2\,\chi. \tag{6}$$

Man erhält also die beiden folgenden Regeln:

1. Die Ableitung $d\chi/dF$ hat dasselbe Vorzeichen wie die Magnetostriktion des Materials bei den kleinen Magnetisierungen [siehe die Formel (3)].

Bei Ni z. B. ist die Magnetostriktion negativ, und χ nimmt mit wachsenden F ab. Bei Fe ist umgekehrt die Magnetostriktion bei kleinen J positiv, und die Suszeptibilität χ muß mit F wachsen.

2. Die zweite Ableitung von $1/\chi$ nach F ist positiv, unabhängig von dem Vorzeichen der Magnetostriktion.

---

[1]) L. W. Mc Keehan u. P. P. Cioffi, Phys. Rev. **28**, 146, 1926.
[2]) N. Akulov u. E. Kondorsky siehe die vorhergehende Mitteilung.

Ist die Magnetostriktion λ bei kleinen J negativ, so ist auch C_0 negativ, und man erhält dann aus (4) als erste Annäherung für großes F die Beckersche Formel $\chi F = \text{const}$, nämlich

$$\chi F = -\frac{1}{2C_0(1+a)} \tag{7}$$

(aber mit anderem Ausdruck für die Konstante χF).

Die Formel (3) gilt für die Magnetostriktion, die durch Querinversion verursacht ist.

Bei Kobalt aber hat man 1. die Längsinversion, die in erster Annäherung keine Längenänderung des Kristalls mit sich bringt, und 2. den Drehprozeß.

Für die Magnetostriktion, die durch diesen zweiten Prozeß verursacht ist, hat man unter der Annahme, daß sie schon bei kleinen J vor sich geht,

$$\lambda = C_0' H^2. \tag{8}$$

In erster Annäherung ist dabei C_0' von F unabhängig.

Setzt man (8) in (2) ein, so erhält man

$$\frac{1}{\chi_0} - \frac{1}{\chi} = \frac{2C_0'}{\chi_0^2} F, \tag{9}$$

oder bei kleinen F:

$$\chi - \chi_0 = 2C_0' F. \tag{10}$$

Die Suszeptibilität χ hängt von der Feldstärke H ab. Bekanntlich kann diese Abhängigkeit für kleines H in folgender Weise dargestellt werden:

$$\chi = \alpha + \beta H, \tag{11}$$

wo α die Anfangssuszeptibilität ist. Aus (4) ergibt sich für $H \to 0$:

$$\frac{1}{\alpha_0} - \frac{1}{\alpha} = 2CF. \tag{12}$$

Es ist von Interesse, auch für β die Abhängigkeit von F zu finden.

Setzt man (11) in (4) ein, so erhält man für kleines H

$$\frac{1}{\alpha_0}\left(1 - \frac{\beta_0}{\alpha_0} H_0\right) - \frac{1}{\alpha}\left(1 - \frac{\beta}{\alpha} H\right) = 2CF. \tag{13}$$

Bei Benutzung von (12) folgt daraus:

$$\frac{\beta_0}{\alpha_0^2} H_0 - \frac{\beta}{\alpha^2} H = 0. \tag{14}$$

Berücksichtigt man die Beziehung $H = J/\chi$, so erhält man aus (14) für kleines H folgende einfache Formel:

$$\frac{\beta}{\alpha^3} = \frac{\beta_0}{\alpha_0^3}. \tag{15}$$

Wir gehen jetzt zur experimentellen Prüfung der erhaltenen Beziehungen (5), (6), (12) und (15) über.

§ 3. Zur Messung der Magnetisierungskurve in kleinen Feldern wurde von uns ein differentiales astatisches Magnetometer angewandt[1]). Die Meßanordnung ist aus Fig. 1 ersichtlich. Der Einfluß des Erdfeldes wurde durch die passend gewählte „Nullstromstärke" kompensiert. Die Messungen wurden in folgender Weise durchgeführt. Die in einer der beiden Spulen (Fig. 1) eingelagerte Probe wurde magnetisiert und die Abweichung des Magnetometers dann durch die Stromstärke i_1 in einer kleineren Spule kompensiert, die in die zweite Spule (Fig. 1) eingeführt wurde. Das magnetische Moment des zu untersuchenden Drahtes ist der Stromstärke i_1 proportional. Um den Proportionalitätsfaktor zu finden, wird jetzt an die Stelle des messenden Drahtes eine zweite kleine Spule

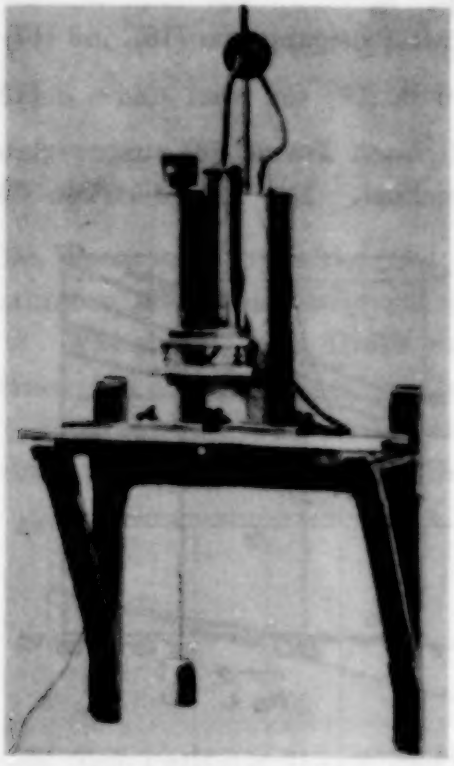


Fig. 1.

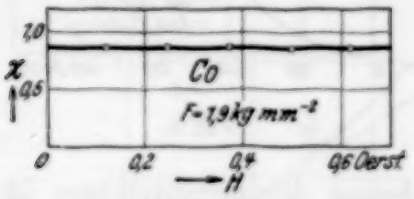


Fig. 2.

eingelagert, deren Länge der Drahtlänge gleich ist. Aus der Stromstärke i_2 in der zweiten Spule, bei der das Magnetometer auf Null eingestellt wird, berechnet man dann den gesuchten Faktor.

Die Länge der untersuchten Drähte betrug ungefähr 10 cm und die Dicke 1 bis 2 mm.

Die magnetisierende Spule war ungefähr 50 cm lang.

§ 4. a) Die Messungsergebnisse für die Suszeptibilität von Kobalt bei verschiedenen Feldstärken und bei der Ziehkraft $F = 1{,}9\ \mathrm{kg\ mm^{-2}}$ sind in Fig. 2 aufgetragen. Man sieht, daß

$$\beta = \frac{d\chi}{dH} = 0 \text{ ist.}$$

[1]) Siehe R. Bosorth, Bell. Teleph. Lab. Juni 1925.

Die Formel (15) zeigt nun, daß auch ohne Belastung $\beta = 0$ werden muß. In Übereinstimmung mit diesem Schluß zeigten unsere Messungen, daß χ_0 im betrachteten Intervall von H unabhängig ist.

Man hat dabei für $F = 0{,}04\ \mathrm{kg\ mm^{-2}}$:

$$\chi_1 = 0{,}890, \tag{16}$$

und für $F = 3{,}8\ \mathrm{kg\ mm^{-2}}$:

$$\chi_2 = 0{,}870. \tag{17}$$

Nach der Formel (10) erhält man mit Berücksichtigung von (16) und (17):

$$C_0' = -2{,}7 \cdot 10^{-11}. \tag{18}$$

Die unter Benutzung dieses Wertes von C_0' nach Formel (3) ausgewertete Magnetostriktionskurve ist in Fig. 3 gezeichnet. Die Kreise stellen die

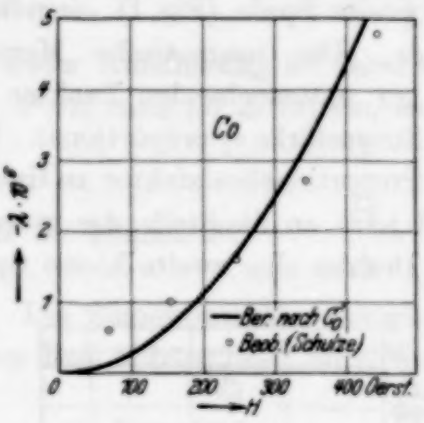


Fig. 3.

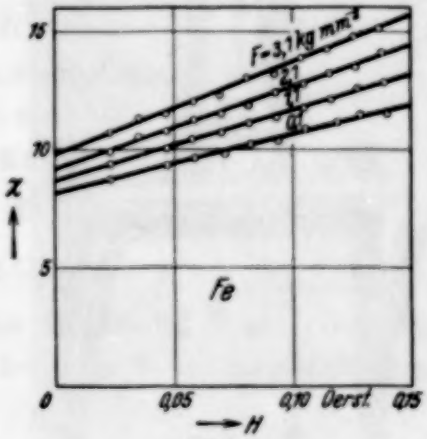


Fig. 4.

Ergebnisse der unmittelbaren Messungen von Zenji Nishiyama[1]) dar. Die Übereinstimmung ist recht gut.

b) Die Messungsergebnisse für ungeglühtes *Eisen* sind in Fig. 4 eingetragen. Daraus erhält man die Abhängigkeit von $1/\alpha$ von F, die in Fig. 5 gezeigt ist.

Man sieht, daß $\dfrac{d}{dF}\left(\dfrac{1}{\alpha}\right)$ negativ ist. Da bei kleiner Intensität die Magnetostriktion von Fe positiv ist, steht dies Ergebnis mit der ersten Regel in Übereinstimmung.

Weiter sieht man aus Fig. 4, daß

$$-\frac{dC}{dF} = \frac{d^2}{dF^2}\left(\frac{1}{\alpha}\right) > 0 \tag{19}$$

[1]) Zenji Nishiyama, Sc. Rep. Tôhoku Univ. **18**, 341, 1929.

ist. Dies Resultat ist im Einklang mit der zweiten Regel. Dabei ist dC/dF von F unabhängig, *wie es auch die Formel* (4′) *verlangt.*

Um die Formel (4′) und damit die Theorie von Akulov und Kondorsky[1]) zu verifizieren, benutzen wir die folgenden unserer Messungsergebnisse:

$$\left(\frac{1}{\alpha}\right)_{F=0} = 0{,}1235, \tag{20}$$

und

$$\frac{d^2}{dF^2}\left(\frac{1}{\alpha}\right) = 3{,}9 \cdot 10^{-20}. \tag{21}$$

Dann erhält man aus (20) und (5):

$$C_0 = 2{,}8 \cdot 10^{-11} \tag{22}$$

und (21) und (6):

$$C_0 = 2{,}6 \cdot 10^{-11}. \tag{22'}$$

Die Werte von C_0, die aus $(C)_{F=0}$ und aus $(dC/dF)_{F=0}$ ausgerechnet sind, stimmen also miteinander gut überein.

Was dagegen die Größe von C anbetrifft, so ergibt die Formel (4′) einen viel kleineren Wert als beobachtet wurde.

Daraus folgt, daß der Hysteresisverlust bei Fe auch bei kleinen J nicht vernachlässigt werden darf. Unsere Messungen an Fe zeigten das. Tat-

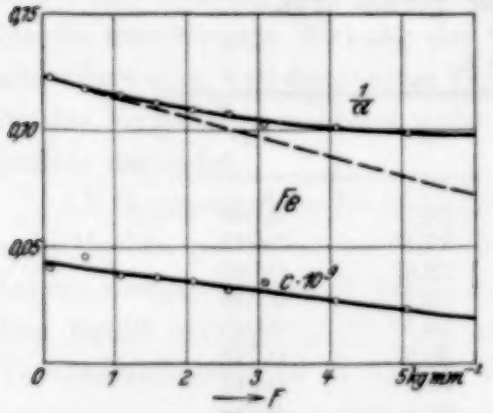


Fig. 5.

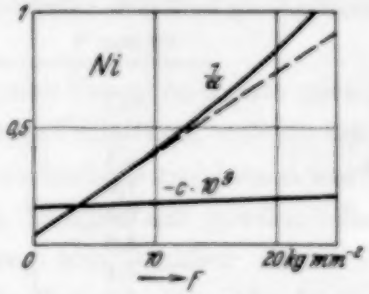


Fig. 6.

sächlich sind die Verluste bei kleinen Feldern am größten bei Fe, dann folgt Ni; Co hat fast keine Hysteresisverluste mehr. Demzufolge stimmt der Wert von C', der aus dem Verlauf der Magnetisierungskurve ausgerechnet ist, mit dem unmittelbar gemessenen Wert von $C' = \lambda/H^2$ bei Co überein. Bei Eisen ist dagegen diese Übereinstimmung nicht so gut.

c) *Nickel.* Wir können in diesem Falle zur Verifizierung unserer beiden Regeln die Messungsergebnisse von Becker und Kersten benutzen. In Fig. 6 ist $1/\alpha$ in Abhängigkeit von F aufgetragen.

[1]) l. c., S. 809.

Man sieht, daß in erster Annäherung sich $1/\alpha$ mit F linear ändert, wie es die Formel (12) verlangt. Dabei hat man

$$\frac{d}{dF}\left(\frac{1}{\alpha}\right) > 0. \tag{23}$$

Dies steht in Übereinstimmung mit der ersten Regel. Die zweite Ableitung:

$$\frac{d^2}{dF^2}\left(\frac{1}{\alpha}\right) > 0. \tag{24}$$

Auch das stimmt ebenso wie im Falle des Fe mit der zweiten Regel überein.

§ 5. Die Magnetisierungskurve bei kleinen H kann in folgender Weise dargestellt werden:

$$J = (\alpha + \beta H)H. \tag{25}$$

Die Größe von β ergibt die Krümmung der Magnetisierungskurve, die Anfangssuszeptibilität aber die Neigung der Kurve $J(H)$ für $H \to 0$.

Durch die Formel (15) ist also die Krümmung der Magnetisierungskurve mit der Neigung verknüpft.

Die Abhängigkeit von $\chi = \alpha + \beta H$ ist in Fig. 4 für verschiedene F aufgetragen. Die daraus erhaltenen Werte von β/α^3 sind für verschiedene F in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Zahlen zeigen, daß β/α^3 von F unabhängig ist, in Übereinstimmung mit der Formel (15).

Tabelle 1.

F kg mm^{-2}	α	β	β/α^3
0,1	8,15	24,7	0,046
0,6	8,46	27,8	0,046
1,1	8,66	29,8	0,046
1,6	8,94	32,1	0,045
2,1	9,18	34,5	0,045
2,6	9,30	38,9	0,048
3,1	9,77	39,1	0,042
4,1	9,84	46,4	0,049
5,1	10,1	50,0	0,049

Zum Schluß mag bemerkt werden, daß die Formeln (12) und (15) verschiedene Effekte, z. B. die beiden Wiedemannschen Effekte und die Änderung der Leitfähigkeit ferromagnetischer Drähte (für Wechselstrom), die unter dem Einfluß der elastischen Spannung stattfindet[1]), zu berechnen erlauben.

Moskau, Physikalisches Institut der Staatsuniversität, Magnetisches Laboratorium.

[1]) B. Ssadikov, Arch. f. Elektr. **25**, 431, 1931.

Über die Elektrizitätsleitung des von Palladium okkludierten Sauerstoffs.

Von **Donald P. Smith** in Princeton.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Mai 1932.)

Es werden Versuche beschrieben, welche Belege für die frühere Angabe liefern sollen, wonach im Palladium anodisch okkludierter Sauerstoff eine eigene, derjenigen des Metalls sich hinzufügende Elektrizitätsleitung erweist.

Bei einer früheren Gelegenheit[1]) ist auf die Tatsache aufmerksam gemacht worden, daß der elektrische Widerstand eines elektrolytisch geladenen Palladiumdrahtes nicht nur durch Wasserstoffaufnahme, sondern auch, auf ganz ähnliche Weise, durch Sauerstoffaufnahme erniedrigt wird. Dieser Befund ist indessen von Coehn und Jürgens[2]) in Frage gestellt worden, welche die genannte durch Sauerstoff verursachte Verminderung des Widerstandes eher durch einen während der anodischen Polarisation stattfindenden Verlust schon vorhandenen Wasserstoffs erklären wollen. Wenn auch die früheren Beobachtungen[3]), wie unten gezeigt werden soll, eine solche Deutung nicht zulassen, so dürften jedoch einige weitere Belege für die unabhängige Wirkung des Sauerstoffs nicht ohne Belang sein, vor allem deswegen, weil das analoge Verhalten der beiden okkludierten Elemente für das Verständnis mehrerer verwandter Fragen nicht unwichtige Anhaltspunkte darbietet.

Als Gegenstand der im folgenden beschriebenen Versuche diente mittels eines Hochfrequenzofens im Vakuum geschmolzenes Palladium, welches auch bei den nachherigen Bearbeitungen nur unter Luftabschluß angelassen war[4]). Das Metall enthielt 99,85% Pd nebst kleinen Mengen der gewöhnlichen Verunreinigungen, die in diesem Zusammenhang unbedenklich sind. Es lag sowohl als 0,05 mm dicker Draht wie auch in Gestalt eines sehr dünnen Blattes vor. Aus dem letzteren, welches einen Durchmesser von 0,0025 mm hatte, wurden die 2 bis 3 mm breiten Versuchsstreifen geschnitten.

Das erste Versuchsverfahren bestand darin, daß ein Draht in zweifach normaler Schwefelsäure anodisch behandelt wurde, während in kurzen

---

[1]) D. P. Smith, ZS. f. Phys. **69**, 253, 1931.

[2]) A. Coehn u. H. Jürgens, ZS. f. Phys. **71**, 179, 1931.

[3]) E. A. Harding u. D. P. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1508, 1918.

[4]) Herrn Dr. Frederick E. Carter, von der Firma Baker & Co., in Newark, New Jersey, bin ich für sein freundliches Entgegenkommen betreffs dieses im Vakuum geschmolzenen Palladiums sehr verpflichtet.

Zeiträumen sein Gleichstromwiderstand bei momentaner Unterbrechung des elektrolytischen Stromes beobachtet wurde. Ein besonders zu diesem Zweck konstruierter Stromschlüssel verkürzte bedeutend die Unterbrechungsdauer. Die in Fig. 1 dargestellte Zelle befand sich bei allen Messungen in einem großen Ölbade, dessen Temperatur von 25° C innerhalb 0,02° konstant war. Zu den Widerstandsmessungen kam eine für die Platinthermometrie bestimmte Präzisionsbrücke zur Anwendung, während die elektrolytischen Stromstärken, nach der Methode des Spannungsabfalls, mit einem Millivoltmeter bis auf 0,01 Milliampere abgelesen wurden.

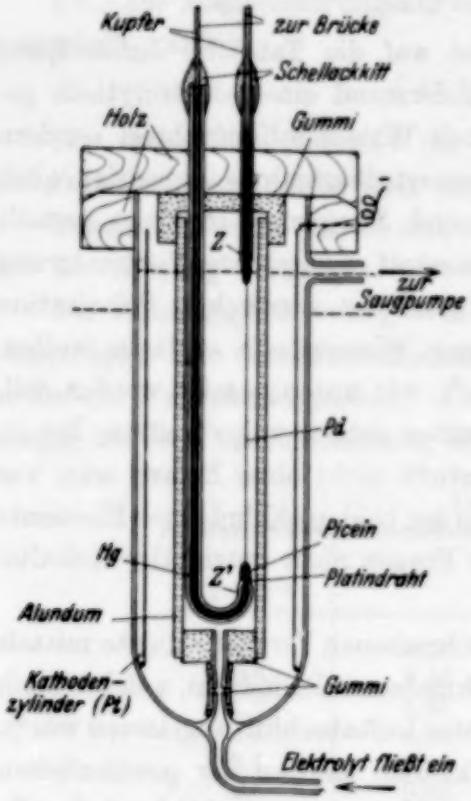


Fig. 1.
Elektrolytische Zelle. (3/5 natürlicher Größe.)

Da der Versuchsdraht wegen der Gefahr einer von den Flammengasen herrührenden Verunreinigung nicht angeschmolzen werden durfte, so wurde er an die starken Platinzuleitungen Z, Z', Fig. 1, gelötet. Als Lot hat sich eine 70 Gewichtsteile Gold enthaltende Gold-Zinn-Legierung gut bewährt, welche unweit 300° schmilzt und von dem Elektrolyt nicht angegriffen wird. Nach dem Anlöten wurde zunächst der Draht in einer Stickstoffatmosphäre während einiger Sekunden bei dunkler Rotglut angelassen, wobei aber die mit den dicken Zuleitungen verlöteten Drahtenden sich nur mäßig erwärmten. Vor dem Gebrauch wurden, um eine Schätzung der anodischen Stromstärke zu erleichtern, die Platinzuleitungen mit Picein überzogen. Bei einigen unten erwähnten Kontrollversuchen ist indessen auf diese Maßregel verzichtet worden, ohne daß irgendeine die Beobachtungen beeinflussende Wirkung des Kittes zutage tritt.

Die Ergebnisse einer mit einem 83 mm langen Draht erhaltenen Versuchsreihe werden in Fig. 2 graphisch dargestellt. Beim Anlegen eines einer anodischen Stromdichte von ungefähr 2 Amp./dm² entsprechenden Stromes fiel der Widerstand des Drahtes rasch ab (Kurventeil a, b, Fig. 2), um nach etwa 100 Minuten einen Wert (b) anzunehmen, welcher bei konstant erhaltener Stromstärke sich nicht weiter änderte. Wurde nun der Strom

unterbrochen, so stieg der Widerstand nochmals an (Kurventeil *c*, *d*). Die mit 2, 3, 4 bezeichneten Kurven beziehen sich auf gleich nacheinander ausgeführte Wiederholungen desselben Verfahrens.

Aus den obigen Ergebnissen geht nun die Unmöglichkeit hervor, die durch anodische Polarisation des Palladiums bewirkte Verminderung seines elektrischen Widerstandes auf Grund der Entfernung schon vorhandenen

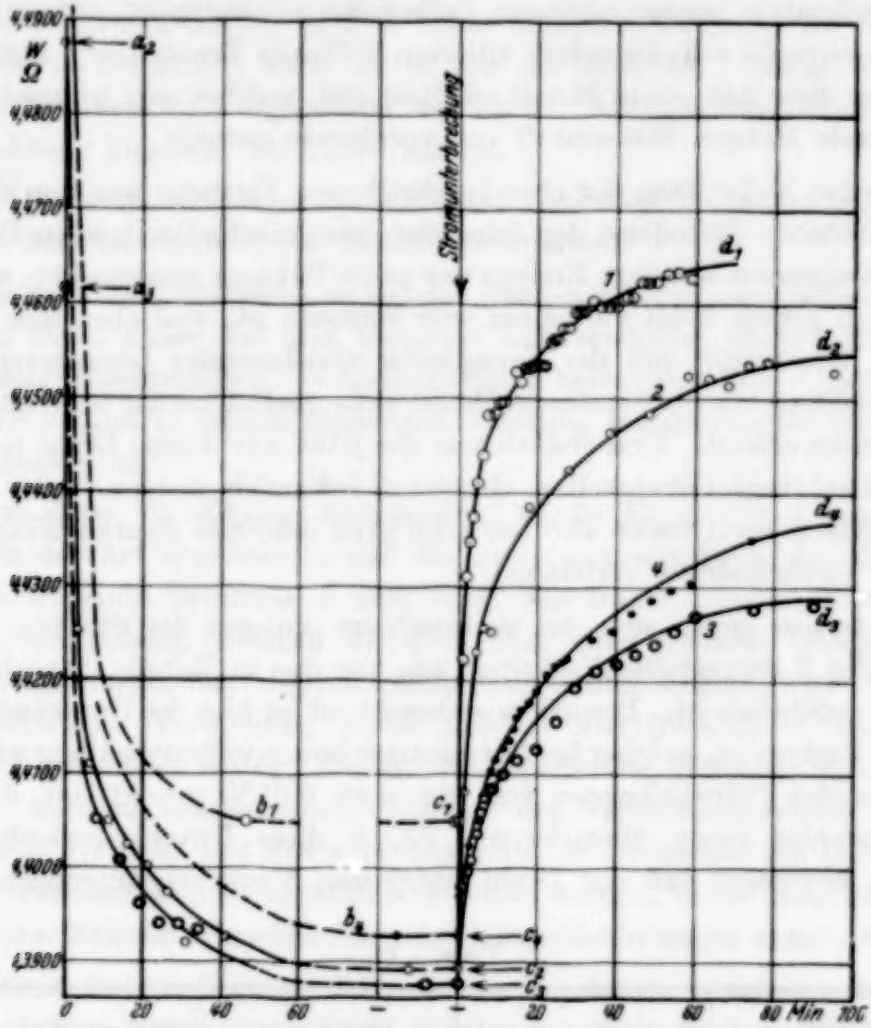


Fig. 2. Änderungen des Widerstandes nach Stromschluß und Stromöffnung. (Stromdichte 2 Amp./dm².)

Wasserstoffes zu erklären. Wird nämlich angenommen, es sei die anfängliche Abnahme des Widerstandes (Kurventeil *a*, *b*, Fig. 2) durch Wasserstoffverlust bedingt, so muß ebenfalls die bei Stromunterbrechung stattfindende Zunahme des Widerstandes (Kurventeil *c*, *d*) einer Wasserstoffaufnahme zugeschrieben werden, da, wie von F. Fischer[1]) nachgewiesen wurde, eine

[1]) F. Fischer, Dissertation Gießen 1906, S. 24—25. (In Ann. d. Phys. **20**, 503, 1906, sind seine diesbezüglichen Betrachtungen nicht wiedergegeben.)

veränderte Verteilung des noch im Draht sich befindenden Wasserstoffs keine Widerstandsänderung zur Folge haben würde. Eine gleich nach Einstellung der Sauerstoffentwicklung erfolgende Wasserstoffaufnahme, wie es zur Erklärung des steilen Anfangs des Kurvenastes c, d nötig wäre, ist aber vollkommen undenkbar. Es mag außerdem besonders betont werden, daß die vorangehende Betrachtung durchaus nicht von der Annahme eines anfänglich wasserstofffreien Palladiums abhängig ist. Sie läßt sich also ebensowohl auf die schon zitierten früheren Ergebnisse[1]) anwenden, trotzdem diese mit einem Metall erhalten sind, welches sehr wahrscheinlich bedeutende Mengen Wasserstoff von vornherein enthielt.

Bis zur Vollendung der eben beschriebenen Versuche war nun das den Draht bildende Palladium den folgenden wasserstoffentziehenden Behandlungen ausgesetzt worden. Erstens war es im Vakuum geschmolzen, welches Verfahren gerade beim Palladium sehr wirksam ist, weil eben dies Metall ein für Wasserstoff mit der Temperatur abnehmendes Lösungsvermögen hat. Zweitens war das erstarrte Metall abwechselnd kräftig bearbeitet und im Vakuum erhitzt. Und endlich war der jetzt sehr dünne Draht tagelang mit elektrolytisch entwickeltem Sauerstoff behandelt worden. Aller Wahrscheinlichkeit nach waren also nur noch ganz minimale Spuren Wasserstoff in dem Versuchsdraht vorhanden.

Trotzdem ergab sich bei nochmaligem Anlegen des Stromes wieder das in Fig. 2 dargestellte Verhalten, wie aus den in Tabelle 1 angeführten Werten ersichtlich ist. Besonders einleuchtend ist hier die Unveränderlichkeit des Endwertes, welcher bei fortgesetzter Sauerstoffentwicklung während fünf Stunden Schwankungen von nur etwa 0,01% gezeigt hat, die den Versuchsfehler kaum überstiegen. Durch diese Unveränderlichkeit ist nämlich bewiesen, daß der Draht unter den Versuchsbedingungen nicht

Tabelle 1.

Zeit von Stromerneuerung Minuten	Temperatur des Bades t^0 C	Stromstärke Milliamp.	Widerstand des Drahtes Ohm
0	—	0,00	4,4623
110	24,991	1,50[2])	4,3953
195	24,995	1,50	4,3929
255	24,996	1,51	4,3924
365	25,000	1,51	4,3927
505	24,998	1,51	4,3928

[1]) E. A. Harding u. D. P. Smith, a. a. O., Fig. 8, S. 1524.
[2]) Gleich einer anodischen Stromdichte von 2 Amp./dm^2.

angegriffen wurde. Bei der angewandten Stromdichte war also die Okklusion nicht von einer Oxydbildung begleitet.

Endlich wurden mit demselben Draht die durch Änderungen der Stromstärke hervorgerufenen Wirkungen beobachtet, die in Fig. 3 wiedergegeben sind. Daselbst sieht man, daß der bei jeder konstant gehaltenen Stromstärke erreichte Endwert des Widerstandes offenbar mit anwachsender Stromdichte abnimmt, jedoch nicht eindeutig bestimmt ist, sondern auch davon beeinflußt wird, ob er von der Seite der höheren oder der niederen Stromdichten angenähert worden ist. Auf die Besprechung dieser Beobachtung kommen wir unten zurück.

Bei anderen, den oben beschriebenen ähnlichen Versuchen zeigten die Drähte übereinstimmend das nämliche Verhalten.

Als nun die Untersuchung auf die dünnen Bänder ausgedehnt wurde, zeigten diese, außer bei den kleinsten angewendeten Stromdichten, abweichende Eigenschaften. Augenscheinlich bestanden zwei verschiedene, den Widerstand in entgegengesetzter Richtung beeinflussende Wirkungen der Stromdichte.

Um diese Verhältnisse aufzuklären, wurde die in Fig. 1 gezeichnete Zelle in der Art abgeändert, daß die eine das obere Ende des Versuchsbandes tragende Zuleitung Z sich nicht, wie früher, in dem Deckel fest eingekittet befand, sondern an dem Arm eines kleinen Waagebalkens aufgehängt wurde. Zur bifilaren Aufhängung dienten seidene Fäden, während die elektrische Verbindung durch mehrere aus Silberdraht bestehende Spiralen vermittelt wurde. Die auf die angedeutete Weise auf den Waagebalken übertragenen Längenänderungen des Versuchsbändchens konnten dann mit Fernrohr und Skale an einem an der Drehachse des Balkens angebrachten Galvanometerspiegel beobachtet werden, wobei ohne Schwierigkeit eine 50fache Vergrößerung der Längenänderungen erzielt wurde.

Die in Tabelle 2 zusammengestellten Ergebnisse beziehen sich auf ein 55 mm langes, 3 mm breites Band, welches durch ein Übergewicht von etwa 0,5 g gespannt war. Erst als nach mehrstündigem Verweilen der Zelle im Bade sowohl der Widerstand als auch die Länge des Bandes sich während einer Stunde nicht mehr verändert hatte, wurde mit der Elektrolyse angefangen. Aus den Skalenablesungen lassen sich die Längenänderungen mittels des Verhältnisses $\Delta B = \Delta S/50$ ableiten, falls B die Länge des Bandes und S die Skalenablesung bedeutet. Bei den ersten drei Reihen gilt auch ungefähr die Beziehung $B = S - 256$, welche jedoch bei den Reihen IV und V wegen einer Verstellung des Fernrohres nicht mehr zutrifft.

Tabelle 2.

Zeit Minuten	Widerstand Ohm	Skalenablesung mm	Zeit Minuten	Widerstand Ohm	Skalenablesung mm
		I. Stromdichte 10^{-2} Amp./dm².			
0	0,7492	311	20	0,7425	312
5	0,7478	312	25	0,7425	312
10	0,7452	312	30	0,7425	312
15	0,7440	312	35	0,7426	312
		II. Stromdichte 10^{-1} Amp./dm².			
42	0,7468	313	70	0,6944	313
45	0,7462	313	75	0,6944	313
50	0,7394	313	80	0,6953	313
55	0,6900 (?)	313	85	0,6953	313
60	0,6956	313	90	0,6954	313
65	0,6944	313			
		III. Stromdichte Null.			
95	0,6953	313	120	0,6947	314
100	0,6953	313	135	0,6939	311
105	0,6963	314	180	0,6939	300
110	0,6957	314	220	0,6924	299
115	0,6948	314	880	0,6926	297
		IV. Stromdichte 1 Amp./dm².			
1345	0,7000	249	1370	0,7019	251
1350	0,7000	249	1375	0,7039	251
1355	0,7000	249	1430	0,7147	255
1360	0,7000	250	1440	0,7167	260 (?)
1365	0,7019	250			
		V. Stromdichte Null.			
1445	0,7128	256	1565	0,7797 (!)	240
1450	0,7128	256	1600	0,7912 (!)	244
1455	0,7128	256	2320	0,8087	247
1500	0,7085	250	2785	0,8088	238
1525	0,7068	244			

Betrachten wir die in dieser Tabelle angeführten Ergebnisse, so ist vor allem klar, daß die Empfindlichkeit der Längenmessungen nicht ausreichend war, um die bei den niedrigen Stromdichten der Reihen I und II vorkommenden Änderungen irgendwie zu beleuchten. Bei der ersten Reihe ist eine Viertelstunde lang der Widerstand gefallen, um danach konstant zu werden, welches Verhalten demjenigen eines bei hundertfach größerer Stromdichte behandelten 0,05 mm dicken Drahtes mindestens qualitativ entspricht. Bei einer Stromdichte von 10^{-1} Amp./dm² nahm ebenfalls der Widerstand etwa 35 Minuten ab, wuchs aber darauf ein wenig an.

Nach Abbruch der Elektrolyse (Reihe III) stieg der Widerstand auf kurze Zeit noch an, um später ziemlich gleichmäßig abzunehmen. Als dieser

Abfall eine halbe Stunde gedauert hatte, zeigte endlich die Länge eine entsprechende Veränderung. Wenn es nun auf den ersten Anblick merkwürdig erscheint, daß ein Band sich nach der Unterbrechung des elektrolytischen Stromes zusammenziehen konnte, das bei der vorangehenden Polarisation sich nicht merklich ausgedehnt hatte, so sei an die beim Palladium-Wasserstoff schon von Graham[1]) beobachtete ganz ähnliche Erscheinung erinnert, die er als Zusammenzug bezeichnet hat.

In der vierten, bei der verhältnismäßig hohen Stromdichte von 1 Amp./dm² ausgeführten Reihe verliefen Widerstand und Länge einander deutlich parallel, wenn auch die Länge einen gewissen Vorsprung aufweist.

Das eben Gesagte gilt auch für die erste Hälfte der fünften Reihe. Gegen Ende dieser Reihe zeigten sich indessen bedeutende Unregelmäßigkeiten, und der Widerstand stieg so rasch an, daß ein Zerreißen des Bandes für wahrscheinlich gehalten und dem Versuche ein Ende gemacht wurde. Trotzdem war das Metall nach seiner Entfernung aus der Zelle vollkommen hellglänzend, und es ließen sich, auch mit dem Mikroskop, keine Risse wahrnehmen.

Die bei kleinen Stromdichten gefundenen Widerstandsänderungen wurden auch bei anderen Bändern bestätigt. Die Beobachtungen über die Längenänderungen tragen dagegen nur den Charakter orientierender Versuche, welche mit vervollkommneter Apparatur weiter verfolgt werden sollen. Indessen weisen sie auf das Vorkommen einer durch Aufnahme des Gases herbeigebrachten Ausdehnung des Metalls hin, welche nicht unwahrscheinlich die Ursache der in Fig. 2 zu bemerkenden unvollkommenen Reproduzierbarkeit ist, die sich bei mehrmaliger Wiederholung des Versuches ergibt. Zieht sich nämlich das Metall nach jeder Gasabnahme ein wenig enger zusammen, wie aus den Zahlen der letzten Zeile, Tabelle 2, sowie nach Analogie mit dem beim Palladium-Wasserstoff bekannten Zusammenzug höchst wahrscheinlich ist, so werden die am tiefsten eingedrungenen Anteile des Gases immer langsamer entweichen, die Kurvenäste *c*, *d* sich also bei jeder Wiederholung flacher gestalten, was auch der Fall ist. Daß bei Änderung der Stromdichte (Fig. 3) der Endwert des Widerstandes nur von seiten der höheren Stromdichten rasch erreicht wird, erklärt sich vor allem daraus, daß bei Gasaufnahme größere Druckunterschiede wirksam sind, als es bei Gasabgabe der Fall ist. Nur spielt auch wohl die durch Druckänderung bedingte, eben erwähnte Aufweitung bzw. Zusammenziehung des Metalls eine bedeutende Rolle.

---

[1]) T. Graham, Pogg. Ann. **136**, 317, 1869.

Wenden wir uns jetzt zu den Bemerkungen, welche Coehn und Jürgens[1]) ihrer Abhandlung hinzugefügt haben. Zu ihrer Meinung über die Wirkungen des Sauerstoffs (S. 202, unten), sei folgendes gesagt. Bei mäßigen Stromdichten, wie sie von mir absichtlich angewandt worden sind, wird reines Palladium von elektrolytisch entwickeltem Sauerstoff nicht angegriffen, wohl aber bei solch hohen Stromdichten, wie sie Coehn und seine Mitarbeiter bei ihren Untersuchungen über Palladium-Wasserstoff benutzt haben. Ob sie sich auch bei ihrem knapp erwähnten, den Palladium-Sauerstoff betreffenden Versuch solcher bedient haben, ist nicht angegeben. Bei mäßigen Stromdichten bleibt die Oberfläche des Palladiums, auch nach wochenlanger anodischer Polarisation, vollkommen blank, und es

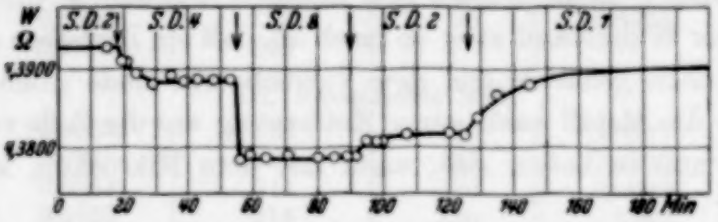


Fig. 3. Abhängigkeit des Widerstandes von der Stromdichte.

lassen sich mit unbewaffnetem Auge überhaupt keine Veränderungen wahrnehmen. Bei sehr hohen Stromdichten dagegen gibt sich die Bildung des Oxydes durch Entstehen einer braunen Rinde kund, welche nach längerer Polarisation in großen Flocken abfällt. Auch bei niederen Stromdichten, woselbst kein Oxyd entsteht, finden jedoch Strukturänderungen des Palladiums statt, die sich mikroskopisch entdecken lassen, und den durch Wasserstoffokklusion hervorgebrachten sehr ähnlich sind[2]). Also dringt auch der Sauerstoff ins Innere des Metalles ein. Hier dürfen wir wohl auf ein näheres Eingehen in diese Verhältnisse verzichten, zumal da es sich aus den oben angeführten Ergebnissen leicht ersehen läßt, daß die Widerstandsänderungen, welche Palladium durch elektrolytische Entwicklung von Sauerstoff bei angemessenen Stromdichten erfährt, auf wesentlich *umkehrbare* Weise von der anodischen Stromdichte abhängen, also keinen *nicht-umkehrbaren* Prozessen, wie etwa der Entfernung schon vorhandenen Wasserstoffs, oder der Bildung eines Oxyds, zugeschrieben werden können.

Die sonstigen Bemerkungen von Coehn und Jürgens beziehen sich ausschließlich auf Palladium-Wasserstoff, auf sie soll also an dieser Stelle

[1]) A. Coehn u. H. Jürgens, a. a. O.

[2]) Es sei auf eine von Herrn G. J. Derge im hiesigen Laboratorium ausgeführte metallographische Untersuchung von Palladium-Wasserstoff und Palladium-Sauerstoff hingewiesen, welche demnächst erscheinen soll.

nicht näher eingegangen werden. Ich beabsichtige, jenes System im Lichte neuerer Untersuchungen anderer Art in der nächsten Zeit ausführlich zu besprechen.

In betreff der durch Sauerstoff hervorgerufenen Widerstandsverminderung des Palladiums, welche allein Gegenstand dieses Aufsatzes ist, sei zum Schluß ausdrücklich betont, daß sie bei Einhaltung geeigneter Versuchsbedingungen, wie solche oben beschrieben worden sind, sich leicht beobachten läßt. Es vollziehen sich aber die zu verfolgenden Änderungen hauptsächlich in den dicht unterhalb der Oberfläche liegenden Teilen des Metalles. Bedient man sich also dickerer Drähte, so verschwinden die allerdings recht kleinen Widerstandsänderungen gegen das große Leitvermögen des Drahtinneren. Benutzt man andererseits die allerdünnsten Blattstreifen, so wird die gesuchte Erscheinung von Widerstandsänderungen verdeckt, welche Folgen der Streckung sind.

Zusammenfassung.

I. Es werden Versuche an im Vakuum geschmolzenem und nur bei Luftabschluß angelassenem Palladium beschrieben, wobei folgende Größen zur Beobachtung kamen:

1. Die Widerstandsänderungen, welche 0,05 mm dicke Drähte sowohl durch anodische Aufnahme des Sauerstoffs wie durch darauf folgende Abgabe desselben erfahren.

2. Die ähnlichen Widerstandsänderungen, welche 0,0025 mm dicke Streifen bei niederen Stromdichten erfahren.

3. Die gleichzeitigen Längenänderungen der Streifen.

II. Die Ergebnisse dieser Versuche werden als Belege angeführt für die frühere Angabe, wonach im Palladium anodisch okkludierter Sauerstoff eine eigene, derjenigen des Metalls sich hinzufügende Elektrizitätsleitung („Mitleitung") aufweist.

Princeton, Chemisches Laboratorium der Universität, Mai 1932.

Über die Annahme eines Elektrizitätstransportes in Metallen durch Sauerstoff.

Von **Alfred Coehn** in Göttingen.

(Eingegangen am 23. Juni 1932.)

Für die Beteiligung des in Metallen gelösten Sauerstoffs an der Elektrizitätsleitung ist von keiner Seite ein Beweis erbracht worden.

Herr Donald P. Smith[1]) hat seinen Beobachtungen über die Widerstandsänderung des Palladiums durch gelösten Wasserstoff die Deutung gegeben, daß der Wasserstoff „eine eigene, derjenigen des Metalls sich hinzufügende Elektrizitätsleitung (Mitleitung) aufweist". Er behauptet dasselbe nun auch für gelösten Sauerstoff.

Dazu ist zu sagen: Der Wasserstoff erniedrigt nicht, sondern *erhöht* den Widerstand eines Palladiumdrahtes bis zur Aufnahme von etwa 1000 Drahtvolumina Gas, und zwar auf das 1,69fache des ursprünglichen Widerstandes. Erst wenn man durch Steigerung der elektrolytisch beladenden EK einen noch höheren — nur unter dauernder Stromwirkung verbleibenden — Wasserstoffgehalt erzwingt, tritt ein rasches Absinken von dem vorher erreichten Maximalwert (1,69) ein, das aber nicht tiefer führt als bis zum 1,41fachen des Anfangswertes. Es wird also nur die durch Aufnahme von Wasserstoff eingetretene *Erhöhung* des Widerstandes durch die Überbeladung *zum Teil* rückgängig gemacht. Bei Stromöffnung steigt unter Entweichen des über 1000 Drahtvolumina aufgenommenen Wasserstoffs der Widerstand wieder auf den vorher erreichten Maximalwert. Der Verlauf ist aus der Fig. 20 der Arbeit von Coehn und Jürgens[2]) zu ersehen.

Eine durch anodische Entladung von *Sauerstoff* am Palladium bemerkbar werdende Widerstands*verminderung* haben wir auf die Fortnahme von im Metall noch vorhandenen geringen — nach den Messungen von F. Fischer[3]) besonders wirksamen — Spuren von Wasserstoff zurück-

---

[1]) D. P. Smith, ZS. f. Phys. **78**, 815, 1932.

[2]) A. Coehn u. H. Jürgens, ZS. f. Phys. **71**, 179, 1931. Es sei erlaubt, auch an dieser Stelle (vgl. das Autoreferat Phys. Ber. **13**, 52, 1932) auf ein in der Arbeit, S. 186, stehengebliebenes Versehen hinzuweisen. Der von den Protonen übernommene Anteil des Stromes ergibt sich nicht wie dort angegeben, sondern aus der Anzahl z der übergeführten Protonen, der Elementarladung e und der Versuchsdauer t zu $J_1 = z \cdot e/t$. Der Anteil beträgt demnach bei einer Gesamtstromstärke von 1,25 Amp. in einem 0,1 mm starken Draht nicht wie angegeben $0{,}37 \cdot 10^{-5}$ Amp., sondern $0{,}23 \cdot 10^{-5}$ Amp.

[3]) F. Fischer, Ann. d. Phys. **20**, 503, 1906. Dissertation Gießen 1906.

geführt. Herr Smith will dagegen dem vom Metall „gelösten" Sauerstoff die Eigenschaft der „Mitleitung" zuschreiben, ähnlich wie sie der Wasserstoff im Zustand der Überbeladung haben soll.

Dazu möchte ich, ohne auf Einzelheiten einzugehen, mir die folgende Bemerkung erlauben. *Als entscheidend für die Beteiligung gelösten Gases an der Stromleitung kann allein eine von der Stromrichtung abhängige Bewegung im elektrischen Felde gelten.* Für den Wasserstoff im Palladium ist der Beweis erbracht worden durch die im Draht fortschreitende Potentialänderung gegen eine Normalelektrode. Widerstandsänderungen — gleichviel, ob Erhöhung oder Erniedrigung — sind *an sich* nicht beweisend, da sie verschiedener Deutung fähig sind. Sie werden beweisend nur dadurch, daß ein *Fortschreiten* der wie immer gearteten Widerstandsänderung von beladenen zu unbeladenen Stellen im Sinne des Feldes festgestellt wird. Die von uns am Wasserstoff im Palladium ausgeführten Widerstandsmessungen bilden eine Bestätigung und Ergänzung der vorhergegangenen Potentialmessungen. Für in Nickel gelösten Wasserstoff hat Herr Franzini[1]) solche Widerstandsmessungen durchgeführt.

Bei im Metall gelösten *Sauerstoff* wurde eine von der Richtung des elektrischen Feldes abhängige Bewegung weder von uns noch von anderer Seite gefunden, und auch von Herrn Smith ist ein Beweis dafür nicht erbracht worden.

Göttingen, Juni 1932.

---

[1]) Tito Franzini, Rend. Lomb. **63**, 465, 1930; Cim. **8**, Nr. 9, 1931.

Stoßerscheinungen bei optischer Anregung verschiedener Quecksilberisotopen.

Von **S. Mrozowski** in Warschau.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 2. September 1932.)

Die Konstruktion einer neuen, sehr lichtstarken Anordnung hat es ermöglicht, die Hyperfeinstruktur der mit gefilterter Strahlung angeregten Resonanzstrahlung des Quecksilberdampfes unter verschiedenen Bedingungen zu erforschen und den früher entdeckten Verschiebungseffekt einer der Komponenten mit einer wesentlich höheren Genauigkeit festzustellen. Der Einfluß der nichtauslöschenden Zusatzgase äußert sich durch selektive Stoßüberführungen zwischen verschiedenen Hyperfeinstrukturkomponenten; dagegen wird bei Vergrößerung der Dampfdichte des Quecksilbers gleiche Überführungswahrscheinlichkeit für alle Komponenten beobachtet. Es wurde auch unter denselben Bedingungen ein Füchtbauereffekt erhalten, der bei Zusatz von Stickstoff die Hyperfeinstruktur des sichtbaren Tripletts zu studieren erlaubte. Es zeigt sich, daß die Hyperfeinstruktur von der Zusammensetzung der anregenden Resonanzlinie unabhängig ist, was in dem Einfluß der Stöße der metastabilen Atome mit Quecksilberatomen verschiedener Isotopenarten eine Erklärung findet.

Es war seit langem bekannt, daß das Hyperfeinstrukturspektrum des Quecksilbers das komplizierteste Spektrum dieser Art darstellt. Wie in einer Reihe von neueren Arbeiten gezeigt worden ist, stammt die Erscheinung von der komplexen Zusammensetzung des Quecksilbers, dessen verschiedene Isotopen verschiedene magnetische Aufspaltungen und elektrische Verschiebungseffekte aufweisen. Diese Verschiedenheit der Eigenschaften der Quecksilberisotopen wurde zum ersten Mal vom Verfasser festgestellt, indem die richtige Deutung der Hyperfeinstruktur der Resonanzlinie 2537 Å gefunden wurde[1]). Die Zuordnung der Hyperfeinstruktur-

[1]) S. Mrozowski, Bull. Acad. Pol. November-Dezember 1930, S. 464; ebenda, Juni 1931, S. 489; diese Arbeiten werden weiter im Text mit I und II bezeichnet. Die gefundene Zuordnung wurde in vorläufiger Form in Nature **127**, 890, 1931 veröffentlicht; K. Murakawa hat in einer Arbeit (ZS. f. Phys. **73**, 366, 1932) angegeben, daß in diesem Bericht von mir nur die geraden Quecksilberisotopen zugeordnet wurden, er hat aber nicht bemerkt, daß der Reihenfolge nach der Isotope 199 ein Dublett, der Isotope 201 dagegen ein Triplett zugeschrieben wurde. Es ist aber eine allgemein bekannte Tatsache, daß im Fall eines Dubletts das Kernmoment in diesem Falle nur $^1/_2$ betragen kann; was das Kernmoment der Isotope 201 betrifft, so war mir dessen Wert damals unbekannt, erst einige Wochen später, als ich den Verschiebungseffekt einer Komponente entdeckte, konnte ich den Wert von $^3/_2$ eindeutig feststellen (II). Diese Bemerkungen sind gleichzeitig dazu ausreichend, um die Grundlosigkeit des von Schüler hervorgehobenen Prioritätsanspruchs zu zeigen (vgl. H. Schüler u. E. G. Jones, ZS. f. Phys. **74**, 631, 1932).

komponenten dieser Linie, zu der der Verfasser gelangt ist, ist graphisch in der Fig. 1 dargestellt, indem rechts die Isotopenzahlen, links die ihnen entsprechenden Quantenzahlen der Kernmomente aufgetragen sind. Das Dublett 199 hat eine normale, das Triplett 201 hat dagegen eine verkehrte Lage; die relativen Intensitäten werden nicht angegeben, da sie zurzeit nicht genügend genau bekannt sind, obwohl sie den Isotopenkonzentrationen nicht proportional zu sein scheinen (vgl. die nachfolgende Note des Verfassers).

Aus der Betrachtung der Fig. 1 ist leicht verständlich, warum die Anwendung der üblichen Untersuchungsmethoden in diesem Fall versagen mußte: Die zufälligen Überlagerungen, die die Zahl der beobachteten Komponenten von neun auf fünf herabsetzen, erschweren das vollständige Studium des Zeemaneffektes und der Intervall- und Intensitätsverhältnisse der Isotopenkomponenten. Der Verfasser hat auch diesbezügliche Beobachtungen durchgeführt (I und II) und sich bemüht, die Ergebnisse der Arbeiten verschiedener Forscher zu vervollständigen, aber alle diese Resultate konnten zu keiner Deutung der Struktur der 2537 Å-Linie führen. Deshalb mußte ein neues Untersuchungsverfahren angewandt werden, das auf der Anregung der Resonanzfluoreszenz des Quecksilberdampfes mit gefiltertem Bogenlicht und auf der Erforschung verschiedener Eigenschaften dieser Resonanzstrahlung beruht. Bei Verfolgung dieses Weges wurde gefunden, daß die Drehung der Polarisationsebene in schwachen magnetischen Feldern Differenzen aufweist, wenn die Anregung mit verschiedenen Komponenten der 2537 Å-Linie geschieht (I, § 4). Es wurde vom Verfasser an anderer Stelle gezeigt[1]), daß, wenn Differenzen der Leuchtdauer hervortreten, die entsprechenden Hyperfeinstrukturkomponenten verschiedenen Isotopen angehören (weil die Summenregel gleiche Leuchtdauern für ein Hyperfeinstrukturmultiplett verlangt). Man konnte hoffen, daß diese Bemerkung zu einem neuen Verfahren der Analyse der Hyperfeinstruktur führen werde; wenn aber dies Verfahren jemals nützlich sein wird, so wird es einen sehr beschränkten Anwendungsbereich haben, weil erstens die Differenzen der Leutchtdauern nur sehr klein sein können und zweitens aus den Drehungen der Polarisationsebene ohne Kenntnis der Zeemaneffekte der entsprechenden Komponenten die Leuchtdauern direkt

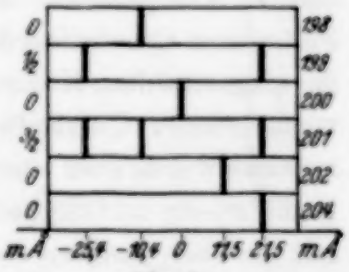


Fig. 1.

[1]) S. Mrozowski, ZS. f. Phys. **68**, 278, 1931.

nicht berechnet werden können. Andererseits sind aber diese Messungen von größtem Interesse, weil sie mit der Frage nach dem Ursprung der Intensitätsanomalien wahrscheinlich zusammenhängen (vgl die nachfolgende Note des Verfassers und auch das im Anhang über die Randall Richtersche Anomalie gesagte).

Zur endgültigen Zuordnung der Hyperfeinstruktur der 2537 Å-Linie haben erst die Ergebnisse der Untersuchung der Struktur der Resonanzstrahlung geführt (II, § 1 und 2). Es wurden fünf verschiedene Arten des anregenden gefilterten Bogenlichtes angewandt; in jedem dieser Fälle bestand die 2537 Å-Linie aus α) der ersten (kurzwelligsten — 25,4 mÅ) Komponente, β) der zweiten samt der fünften, γ) der dritten und der vierten, δ) der dritten, vierten und fünften oder ε) der ersten, zweiten, vierten und fünften Komponente. Es hat sich ergeben, daß die Resonanzstrahlung im Fall reinen Quecksilberdampfes und im Falle eines Wasserstoffzusatzes nur die eingestrahlten Komponenten enthält, daß also die unteren $1\,^1S_0$-Niveaus verschiedener Quecksilberisotopen einfach sind. Im Fall eines Stickstoffzusatzes wurde aber eine selektive Stoßüberführung der ersten Komponente in die zweite und fünfte beobachtet, was auf die Anwesenheit einer Isotope mit dreifach aufgespaltenem $2\,^3P_1$-Niveau hinweist. Gleichzeitig wurde festgestellt, daß die Lage der auf diese Weise erregten zweiten Komponente um ungefähr 1 mÅ gegen die normale Lage dieser Komponente nach langen Wellenlängen verschoben zu sein scheint, was auf ein Kernmoment von $^3/_2$ für die letztgenannte Isotope hinweist. Erst dann wurde auf Grund eingehender Diskussion aller Beobachtungsergebnisse die Zuordnung der Hyperfeinstrukturen erhalten.

Aus dieser Arbeit war ersichtlich, daß man in einem Dampfgemisch verschiedene Isotopen einzeln anregen kann; es war interessant zu prüfen, ob außer dem $2\,^3P_1$-Niveau auch höhere, z. B. das $2\,^3S_1$-Niveau verschiedener Isotopen selektiv angeregt werden könnten. Aus einem solchen Experiment hätte man die Zuordnung der Hyperfeinstrukturkomponenten der höheren Quecksilberbogenlinien direkt erhalten. In der oben besprochenen Arbeit des Verfassers wurde auf die Möglichkeit hingewiesen, in zwei Fällen α) und γ) die Lichtstärke der Anordnung vielfach zu steigern. Die vor mehr als einem Jahre abgebrochene Arbeit konnte erst vor kurzem wieder aufgenommen werden; inzwischen wurde die Hyperfeinstruktur der Quecksilberlinien durch eine Reihe von Arbeiten verschiedener Forscher weitgehend aufgeklärt. Da aber alle Ergebnisse, außer den Zeemaneffektuntersuchungen von Murakawa[1]), auf Grund der Intensitäts- und Intervall-

[1]) K. Murakawa, Sc. Papers Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo **16**, 243, 1931.

messungen erzielt worden sind, so haben die diesbezüglichen Untersuchungen ihren Sinn nicht verloren, weil ein direktes Verfahren immer dem Rechenverfahren vorzuziehen ist. In der vorliegenden Arbeit wurden die experimentellen Schwierigkeiten nur teilweise überwunden, so daß das Problem nicht gelöst werden konnte. Es hat sich gezeigt, daß Stöße zwischen verschiedenen Quecksilberisotopen eine stark störende Einwirkung haben, gleichzeitig aber zeigte sich die neue Anordnung zur Untersuchung dieser Stoßerscheinungen sehr geeignet. Es ist bemerkenswert, daß man im Gemisch verschiedene Isotopenarten einzeln anregen und die Stöße dieser Atome untersuchen kann, ohne eine Trennung der Isotopen voneinander vollführen zu müssen. Was das oben besprochene Problem betrifft, so hofft der Verfasser, es in nächster Zeit auf einem etwas verschiedenen Wege zu lösen.

§ 1. Die allgemeine Apparaturanordnung. Die angewandte Apparaturanordnung ist in der Fig. 2 wiedergegeben. Das Licht eines mit einem eingesenkten Quarzfenster versehenen, sehr stark gekühlten Quecksilbervakuumbogens Q_1 wird einer Filtrierung in einem zwischen den Polen eines Elektromagneten angebrachten Absorptionsgefäß A unterzogen. Der Bogen Q_1 war ungefähr 8 cm von den Polen entfernt; die Richtung des Magnetfeldes wurde in der Weise gewählt, daß der Bogen durch das Streufeld an die Vorderwand gepreßt wurde. Da aber bei Anwendung sehr starker Magnetfelder das Streufeld so groß war, daß es den Bogen zu oft löschte, so wurde eine eiserne Blende B angebracht, die das Streufeld im Bogenraum auf einige hundert Gauß herabsetzte. Das Absorptionsgefäß A war aus einem 9 cm langen Glasrohr von 4 cm Durchmesser verfertigt, an dessen Enden Quarzlinsen mittels Picein angekittet waren. In der Mitte des Rohres wurde eine Einsenkung für einen Quecksilbertropfen gemacht. Das Absorptionsgefäß A und das Resonanzgefäß R waren von der Diffusionspumpe mittels Quecksilberverschlüssen getrennt; diese waren unbedingt nötig, weil, wie die Erfahrung in Übereinstimmung mit den Angaben von Wood[1]) gezeigt hat, sich auf den Gefäßwänden nach einigen Stunden

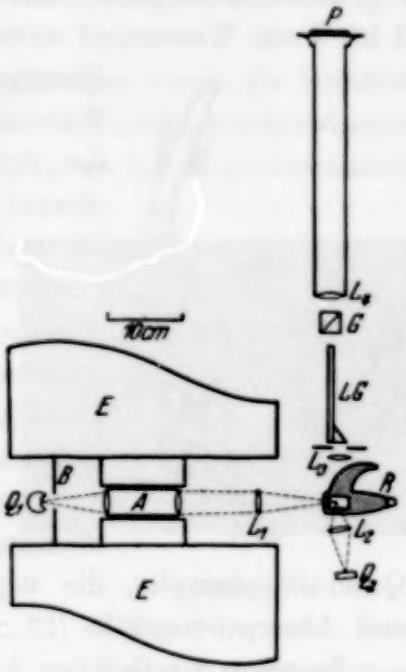


Fig. 2.

[1]) R. W. Wood, Phil. Mag. **50**, 784, 1925; **4**, 466, 1927.

intensiver Belichtung ein brauner, für das ultraviolette Licht undurchlässiger Niederschlag bildet, wenn das Gefäß mit den mit Ramsayfett bestrichenen Hähnen in ständiger Verbindung bleibt. Die Quecksilberverschlüsse wurden nicht auf Grund des Barometerprinzips, sondern als U-förmige Röhrchen, in deren einem Arm ein Eisenzylinder durch Drehen eines Schliffes in das Quecksilber eingetaucht werden konnte, gebaut. Diese Konstruktion hat den Vorteil, daß ein solcher Verschluß viel kleiner und weniger dem Bruch ausgesetzt ist, auch bleibt das Quecksilber rein, weil es nicht in Kontakt mit der atmosphärischen Luft steht.

In das Absorptionsgefäß A wurde während der Untersuchungen immer 1 bis 2 mm Wasserstoff mittels eines Palladiumröhrchens eingeführt. Der Hauptgrund dafür war, daß bei Anwesenheit von Wasserstoff sich selbst nach monatelanger Benutzung der Apparatur kein brauner Niederschlag bildete, obwohl in das Gefäß vielmals Luft eingelassen wurde. Die anderen Gründe waren: Die Verbreiterung der Absorptionslinien, die die entsprechende Verbreiterung derselben im Resonanzgefäß R bei Zusatz von verschiedenen Gasen teilweise kompensieren sollte (mit anderen Worten handelte es sich um die Vernichtung der die Fluoreszenz anregenden Flügel der Komponenten der Resonanzlinie), und die Auslöschung der Resonanz des im Gefäß A enthaltenen Quecksilberdampfes, die wegen der kleinen Entfernung der Resonanz- und Absorptionsgefäße (17 cm) eine störende Wirkung ausüben konnte.

Fig. 3.

Zwischen den Gefäßen A und R wurden an der Stelle L_1 nach Bedürfnis verschiedene Linsenkombinationen eingerichtet: sie hatten den Zweck, das erregende Licht in einer kleinen Gegend zu konzentrieren, oder das Innere des Gefäßes R gleichmäßig zu belichten. Das Resonanzgefäß war mit drei Woodschen Hörnern versehen; es ist in einer Seitenansicht in der Fig. 3 dargestellt. Die Fluoreszenz wurde von oben beobachtet, also durch das Quarzfenster 3; um in der horizontalen Richtung die Interferenzapparatur einrichten zu können, wurde darüber ein rechtwinklig ablenkendes Prisma angebracht. Um die Streuung des Lichtes völlig zu vermeiden, wurde das ganze Resonanzgefäß mit schwarzem Lack bestrichen. Das Resonanzgefäß R konnte auch aus großer Nähe (7 cm) mittels einer kurzbrennweitigen Glaslinse L_2 mit dem Licht eines zweiten Quecksilberbogens Q_2 belichtet werden; der eigentliche Sinn dieser letzten Anordnung wird erst in § 4 klar werden.

Das angewandte spektralreine Helium wurde einem von der Firma Griesogen bezogenen Glasbehälter entnommen; der Stickstoff wurde durch Verpuffung von Natriumazid erhalten. Die Zusatzgase konnten in kleinen Mengen (ungefähr 0,5 mm Hg) in das Resonanzgefäß hineingelassen werden.

Die Interferenzapparatur wurde in verschiedenen Aufstellungen angewandt. Die in Fig. 2 dargestellte Anordnung wurde in einem Teil der Untersuchungen benutzt (§ 2 und teilweise § 4), sie wird an entsprechenden Stellen besprochen. Die Justierung der Apparatur war im Vergleich mit der in II, § 1 angewandten wesentlich erleichtert, weil sie infolge der großen Intensität der Resonanzstrahlung mittels einer Uranglasplatte erfolgen konnte.

Vor dem Beginn der eigentlichen Untersuchungen wurde die Reinheit der Aussonderung der Komponenten geprüft; das Bogenlicht wurde zwischen L_1 und R abgelenkt und auf den Spalt eines Hilgerschen Monochromators fallengelassen. Das Licht wurde vorher mittels einer Viertelwellenplatte (für die 2537 Å-Linie) oder durch eine Linse aus kristallinischem Quarz depolarisiert, um beide Komponenten des Zeemaneffektes gleichzeitig beobachten zu können. Hinter dem Monochromator wurde eine Lummerplatte (3,92 mm dick) oder zwei gekreuzte Lummerplatten (die obengenannte und eine andere von 6,888 mm Dicke) eingerichtet. Es hat sich in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der früheren Untersuchungen (I, § 1 und II, § 2) ergeben, daß bei 1 kGauß praktisch nur die zwei inneren Komponenten (0 und + 11,5 mÅ) und bei 4,8 kGauß nur die erste Komponente (— 25,4 mÅ) durchgelassen werden. In der Fig. 4 wird eine diesbezügliche mittels gekreuzter Lummerplatten erhaltene Aufnahme des ersten Falles dargestellt; im zweiten Fall sind die entsprechenden Aufnahmen weniger übersichtlich, weil außer der durchgelassenen ersten noch Ränder der anderen Komponenten beobachtbar werden (stärkerer Zeemaneffekt im Quecksilberbogen); die Ränder sind aber weit von den Mitten der Linien entfernt, so daß sie keine Rolle bei der Anregung der Resonanz spielen.

Fig. 4.

§ 2. Der Einfluß der Fremdgase auf die Struktur der Resonanzstrahlung. Um die Hyperfeinstruktur der Resonanzstrahlung bei Zusatz von nichtauslöschenden Gasen zu untersuchen, wurde die in Fig. 2 dargestellte Anordnung der Interferenzapparatur angewandt. Diesbezügliche Beob-

achtungen wurden schon früher im Falle des Stickstoffzusatzes durchgeführt (II, § 2), die neuen Ergebnisse sind aber viel genauer, weil die Brennweite der achromatischen Quarzfluoritlinse L_4, mittels der die Interferenzstreifen auf der photographischen Platte P abgebildet wurden, wesentlich größer war (35 cm im Vergleich mit 15 cm). Mittels des Glanschen Prismas G wurde die zur Oberfläche der Lummerplatte LP parallel schwingende Komponente ausgesondert; dies stellt einen weiteren Fortschritt im Vergleich zu den früheren Untersuchungen dar, weil diese Komponente ein aus geraden Linien bestehendes Interferenzstreifensystem gibt. Die senkrechte Komponente ergibt krummlinige Interferenzstreifen, die aber zufälligerweise für die benutzte Lummerplatte von 3,92 mm Dicke und die 2537 Å-Linie im mittleren Teil sich mit dem anderen Streifensystem genau überdecken, so daß man auch ohne das Prisma G arbeiten kann. Da es aber hier auf möglichst genaue Bestimmung der Lage der zweiten Hyperfeinstrukturkomponente ankam, wurde das Prisma G beibehalten, obwohl die Aufnahmedauer dadurch bedeutend verlängert wurde.

Die ganze Interferenzapparatur war in unmittelbarer Nähe des Elektromagneten aufgebaut, deshalb konnte die Lummerplatte nicht in einem Raume von konstanter Temperatur angeordnet werden. Die Lummerplatte wurde nur mit mehreren Schichten von Stoff umgeben und es hat sich gezeigt, daß bei den angewandten Aufnahmezeiten, die 40 Minuten nicht überstiegen, diese Anordnung ausreichend war. Um dem Leser die Betrachtung der weiter angegebenen Interferenzaufnahmen zu erleichtern, sind in der Fig. 5 schematisch die Lagen der Interferenzstreifen der fünf Hyperfeinstrukturkomponenten der Resonanzlinie 2537 Å bei nach oben wachsenden Ordnungen der Interferenzen dargestellt.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind mittels der Fig. 6, 7 und 8 erläutert. In der Fig. 6 ist eine Vergrößerung der Aufnahme der Resonanzstrahlung des reinen Quecksilberdampfes (1) und der Resonanzstrahlung bei Zusatz von 3 mm Helium (2) bei Anregung mit den zwei inneren Komponenten dargestellt. Es ist ersichtlich, daß keine Stoßüberführungen stattfinden und daß im zweiten Falle die Interferenzlinien nur sehr wenig unschärfer erscheinen. Ganz analoge Ergebnisse wurden im Falle des N_2-Zusatzes erhalten. Bei Anregung mit der äußeren Komponente dagegen werden selektive Stoßüberführungen beobachtet; in der Fig. 7 haben wir die Hyperfeinstruktur der in dieser Weise angeregten Resonanzfluoreszenz des reinen Quecksilberdampfes (1) und bei Zusatz von 0,7 mm He (3) mit der Struktur der totalen Resonanzstrahlung des reinen Quecksilberdampfes (nach Einlassen von atmosphärischer Luft in das Absorptionsgefäß A)

verglichen. Der zweite Teil der Fig. 7 (2 bis 3) wurde erhalten, indem nach Aufnahme des Spektrums 3 der Kassettenschieber vor der Platte P zur Hälfte heruntergeschoben und dann die Aufnahme 2 mit einem Teil der Aufnahme 3 übereinandergelagert wurde. Dies Verfahren hat gegen das früher benutzte (II, § 2) den Vorteil, daß die eventuell mögliche, von der Reibung des Schiebers gegen die Platte stammende gleichzeitige Verschiebung der Aufnahmeplatte P nur in zu den Interferenzstreifen paralleler

Fig. 5.

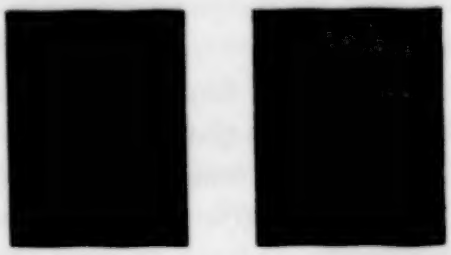


Fig. 6.

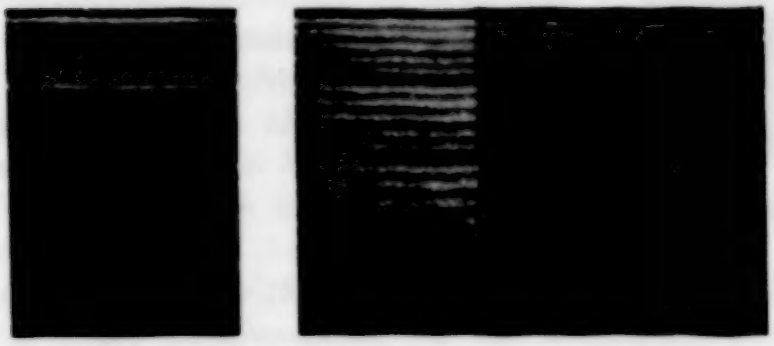


Fig. 7.

Richtung stattfinden kann, ohne die gegenseitige Lage der Interferenzsysteme auf der Platte zu verändern.

Aus den Aufnahmen der Fig. 7 ist ersichtlich, daß die — 25,4 mÅ-Komponente durch Stöße mit Heliumatomen in zwei andere, die zweite und fünfte, übergeführt wird. Die schwachen Spuren der vierten und noch schwächeren der dritten Komponente stammen von nicht ganz korrekter Filtrierung des anregenden Lichtes her; dies wurde durch andere Aufnahmen festgestellt, die vorliegende Aufnahme wurde zur Veröffentlichung aus anderen Gründen gewählt (genaues Zusammenfallen der Komponenten in 2 und 3). Dasselbe ist auch aus der Fig. 8 ersichtlich, wo die Struktur

der Resonanzstrahlung bei Zusatz von 1 mm N_2 wiedergegeben ist. Dieser Fall wurde schon früher untersucht (II, § 2); die neuen Beobachtungen weichen von den früheren insofern ab, als sowohl bei den kleineren (0,5 mm) als auch bei den größeren (20 mm Hg) Dichten des Zusatzgases (sowohl bei N_2- wie auch bei He-Zusatz) dieselbe endgültige Verteilung der Intensitäten beobachtet wird. Der Halbwertsdruck für die Stoßüberführungen scheint von der Ordnung 0,1 mm Hg zu sein. Was die Schärfe der Interferenzlinien betrifft, so scheinen bei größeren N_2-Zusätzen die Linien etwas unschärfer als im Falle der entsprechenden He-Zusätze zu sein, doch können hier auch zufällige Temperaturschwankungen der Lummerplatte dazu beigetragen haben.

Die Selektivität der Stoßüberführungen kann auf Grund des Schemas Fig. 1 leicht verständlich gemacht werden. Das angeregte Quecksilberatom kann durch Stöße mit Atomen des Zusatzgases (Stöße mit anderen Quecksilberatomen kommen sehr selten vor) nur in verschiedene eigene Niveaus übergeführt werden, deshalb werden bei Anregung der 200- und 202-Isotopen (Fall γ) keine Überführungen beobachtet. Im zweiten Fall werden mit der — 25,4 mÅ-Komponente die beiden ungeradzahligen Isotopen (199 und 201) angeregt; durch Stöße können also nur noch die zweite und fünfte Komponente entstehen, wobei die zweite Komponente viel schwächer erscheinen muß, was mit der Erfahrung übereinstimmt.

Fig. 8.

Wie schon hervorgehoben wurde (II, § 4), soll nach der Intervallregel die mittlere Komponente des 201-Isotopentripletts gegen die normale Lage (— 10,4 mÅ) um 2,6 mÅ nach langen Wellenlängen verschoben sein. Tatsächlich wurde eine Verschiebung von ungefähr 1 mÅ in der der Fig. 8 analogen Aufnahme beobachtet (II, § 4); die neu erhaltenen Aufnahmen bestätigen diesen Verschiebungseffekt und erlauben die Verschiebung durch Betrachtung der Fig. 7 (2 und 3) direkt festzustellen. Die genauen Messungen am Komparator ergeben eine Verschiebung von 1,6 mÅ, was ganz gut mit dem theoretischen Wert übereinstimmt, wenn man beachtet, daß die mittlere Aufnahme (2) durch Überlagerung der normalen (gemischten, Isotope 198 und 201) mit der verschobenen Komponente erhalten wurde, daß also die gemessene Verschiebung kleiner als die wahre sein muß, und auch, daß die äußeren Komponenten nicht notwendig zusammenfallen müssen.

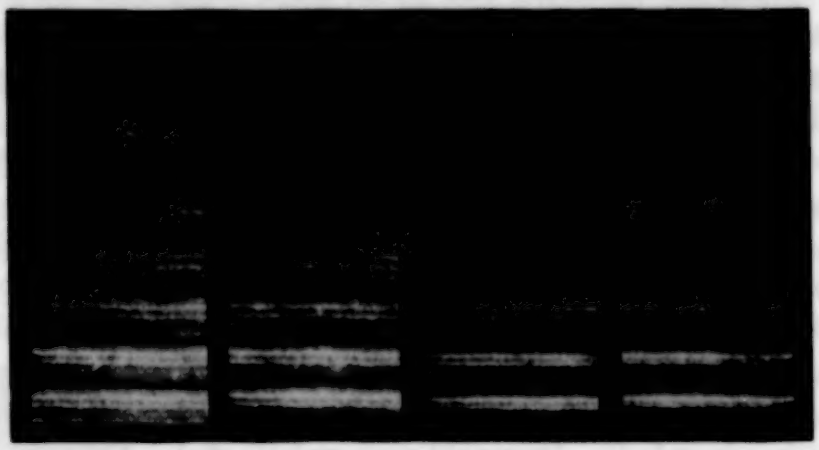
§ 3. Der Einfluß der Quecksilberdampfdichte auf die Struktur der Resonanzstrahlung. Der Einfluß der Stöße mit verschiedenen Quecksilberisotopen wurde mittels einer im Vergleich mit Fig. 2 etwas veränderten Apparatur vorgenommen. Es wurde ein Resonanzgefäß von Woodscher Form (Horngefäß) benutzt, das bis zum Quecksilberverschluß in einem Ofen geheizt werden konnte. Das Vorderfenster wurde unter einem Winkel von 45° gegen die Richtung der auffallenden erregenden Strahlen eingerichtet, so daß das Licht unter rechtem Winkel durch das Fenster des Resonanzgefäßes und das Verschlußfenster des elektrischen Ofens gespiegelt wurde. Die Temperatur im Ofen wurde mittels eines in der Nähe der flüssigen Oberfläche des Quecksilbers aufgestellten Thermoelementes NiAl—NiCr abgelesen.

Die Resonanzfluoreszenz wurde von vorn in der zur Oberfläche des Verschlußfensters normalen Richtung beobachtet; eine kurzbrennweitige Linse (5 cm) ergab ein paralleles Bündel des Resonanzlichtes, das nach Spiegelung von der Innenseite eines Prismas (die Anwesenheit des Elektromagneten erlaubte es nicht, in der obengenannten Richtung Beobachtungen durchzuführen) auf die dünnere Lummerplatte fiel. Die Interferenzapparatur ist unverändert geblieben, es wurde nur das Glansche Prisma weggenommen, wodurch die Aufnahmezeiten auf 1 bis 2 Minuten verkürzt wurden. Dadurch waren auch alle Maßnahmen für die Temperaturkonstanz der Lummerplatte unnötig. Alle in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Aufnahmen wurden auf den Platten Super Press von Gevaert gemacht, da diese Platten sich durch hohe Empfindlichkeit und kleine Korngröße auszeichnen.

In den Fig. 9 und 10 sind zwei Serien wiedergegeben, von denen die erste bei Anregung mit den beiden inneren, die zweite bei Anregung mit der äußeren Komponente aufgenommen wurden. Die unten angegebenen Zahlen bedeuten die jeder einzelnen Aufnahme entsprechende Temperatur des gesättigten Quecksilberdampfes (ohne Zusatzgas); nur die erste Aufnahme der Fig. 9 wurde beim überhitzten Dampf (50° C) gewonnen. Die Temperaturen konnten nicht höher als 100° C gewählt werden, weil gleichzeitig mit der Abschwächung der Intensität der Resonanzstrahlung die Intensität des kontinuierlichen Hintergrundes wächst und die Aufnahmen immer unschärfer werden. Es sind folgende Besonderheiten hervorzuheben: die Schärfe der Interferenzlinien bei den höchsten Dampfdichten ist verhältnismäßig groß. Spuren von Stoßüberführungen werden erst bei relativ hohen Dampfdichten beobachtet; gleichzeitig gibt es keine der in § 2 betrachteten analoge Selektivität. Alle Komponenten werden durch Stöße

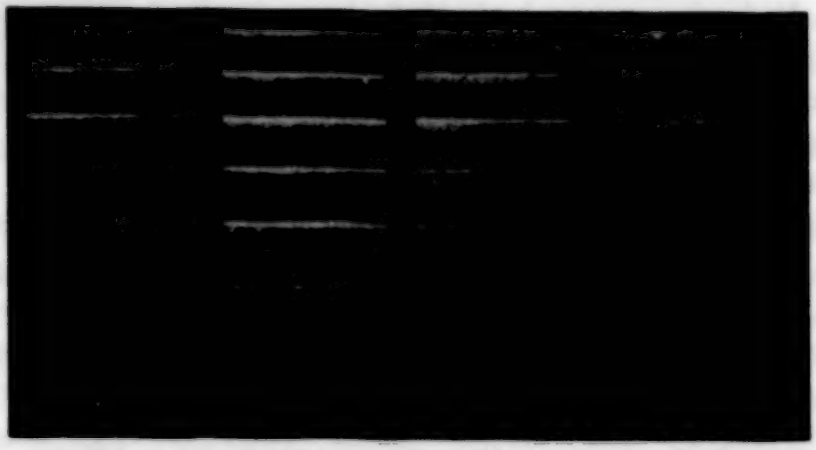
angeregt; selbst bei den höchsten Dampfdichten wird die endgültige (wahrscheinlich den theoretischen Erwartungen entsprechende[1]) Intensitätsverteilung noch nicht beobachtet (wie das bei Zusatz von Fremdgasen der Fall war).

Da der Halbwertsdruck des Quecksilberdampfes (bei 80° C ist der Dampfdruck ungefähr 0,1 mm) angenähert gleich dem im Fall des Zusatzes



25° 60° 75° 88° C

Fig. 9.



40° 50° 68° 88° C

Fig. 10.

der Fremdgase beobachteten ist, kann man den Schluß ziehen, daß verschiedene gegeneinanderstoßende Quecksilberisotopen im Gemisch als Fremdgase behandelt werden können und daß beim Stoß zweier verschiedener Isotopen, von denen die eine angeregt ist, gleiche Wahrscheinlichkeit

[1]) Einige Überlegungen, die das Übergangsstadium im zweiten Fall (Fig. 10) betreffen, wurden schon in II, § 2 angegeben.

für beide Stoßpartner besteht, das etwas veränderte Energiequantum zu übernehmen. Mit anderen Worten, es sind beim Stoß die Überführungen des Atoms in ein anderes eigenes Niveau und die Energieabgabe an ein anderes Atom gleich wahrscheinlich, mit der Beschränkung, daß die in die kinetische Energie verwandelte Energiedifferenz in beiden Fällen gleich sein soll.

Auf Grund dieses Tatsachenbestandes kann man weiter vermuten, daß diese Wahrscheinlichkeit auch gleich der Überführungswahrscheinlichkeit zwischen verschiedenen Zeemaneffektniveaus ein und desselben Elektronenniveaus bei entsprechenden Magnetfeldstärken ist. Auch ist aus theoretischen Gründen zu erwarten, daß diese Wahrscheinlichkeit (d. h. mit anderen Worten der Wirkungsradius) bei Verkleinerung der erwähnten Energiedifferenz zum scharfen Maximum in den Resonanzstellen (Energiedifferenz Null) wachsen muß. Es muß daher die Depolarisation der Resonanzstrahlung in schwachen magnetischen Feldern einen viel beträchtlicheren Wert des Wirkungsradius ergeben, als er für die in dieser Arbeit untersuchten Stoßprozesse gilt.

Die bisher veröffentlichten Arbeiten verschiedener Forscher scheinen darüber teilweise widersprechende Angaben zu enthalten: Die Depolarisationsversuche von v. Keussler[1]) ergeben für die Fremdgase Halbwertsdrucke von derselben Ordnung, wie die in dieser Arbeit gefundenen (es gibt also keine ausgeprägte Resonanzstelle), für den Quecksilberdampf dagegen, in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Ellett und McNair[2]) und von Schütz[3]), wesentlich kleinere Werte, was mit der Forderung der Existenz von anomal großen Wirkungsquerschnitten im Fall der Resonanz im Einklang ist. Es ist aber nicht verständlich, warum Schütz gleiche Überführungswahrscheinlichkeiten bis zu den Magnetfeldern von 20 kGauß gefunden hat, da nach den oben angegebenen Betrachtungen dafür eine Kurve, die der Malinowski-Scheinschen Intensitätskurve (s. z. B. I, § 2, Fig. 5) ähnlich wäre, zu erwarten ist. Daher wäre es wünschenswert, die Versuche von Schütz bei gefilterter Anregung zu wiederholen, wobei große Aufmerksamkeit den Resonanzstellen der Zeemaneffektniveaus verschiedener Isotopen gewidmet sein müßte.

§ 4. Die Hyperfeinstruktur und der Füchtbauereffekt. Wie schon hervorgehoben wurde, erlaubte die angewandte Apparatur, sehr große

---

[1]) V. v. Keussler, Ann. d. Phys. **82**, 793, 1927.
[2]) A. Ellett u. W. A. McNair, Phys. Rev. **31**, 180, 1928.
[3]) W. Schütz, ZS. f. Phys. **35**, 260, 1926.

Intensitätsstärken der Resonanzstrahlung zu erhalten. Die gleichzeitig hervortretenden sehr schwachen, kaum bemerkbaren Spuren eines Füchtbauereffektes, erleiden durch Zusatz von Stickstoff einen so starken Intensitätszuwachs, daß die in § 2 beschriebenen Versuche nur bei nicht kondensierter Belichtung des Resonanzgefäßes durchgeführt werden konnten (es wurde ja kein Vorzerleger des Spektrums angewandt). Bei Kondensation des erregenden Lichtes erscheint ein heller Fluoreszenzkegel, dessen sichtbare Strahlung sich aus den drei Linien des Tripletts $2\,^3P - 2\,^3S_1$ zusammensetzt. Wenn das Magnetfeld eingeschaltet wird, wächst dank der Selbstinduktion die Magnetfeldstärke von Null bis zum Endwert allmählich an und es tritt eine der in I, § 3 mittels einer Uranglasplatte beobachteten analoge Erscheinung auf, die auf Intensitätsveränderungen der Fluoreszenzstrahlung beruht. Der Intensitätsverlauf ist mit dem früher in der Resonanzstrahlung beobachteten identisch und verläuft ähnlich wie die Malinowski-Scheinsche Intensitätskurve (I, Fig. 5), d. h. die Fluoreszenz ist ohne Magnetfeld sehr schwach, dann steigt die Intensität abwechselnd auf und ab. Dies ist leicht verständlich, weil die Veränderungen des Magnetfeldes nur auf die Struktur der durchgelassenen Resonanzlinie eine Einwirkung haben.

Um möglichst maximale Intensität des Füchtbauereffektes zu erhalten, wurde der Strom des Bogens Q_1 so gewählt, daß die Resonanz des Quecksilberdampfes im Gefäß möglichst groß war. Da diese Bedingung mit der Bedingung maximaler Intensität der 4047 Å-Linie nicht gleichzeitig erfüllt werden kann, wurde das Resonanzgefäß von der Seite mit einem zweiten Bogen Q_2 durch eine Glaslinse belichtet. Das Linsensystem L_1 und die Linse L_2 wurden so angeordnet, daß die Bilder beider Bogen in der Mitte des Resonanzgefäßes zusammenfielen; da die Bogen in der wagerechten Richtung brannten, so war bei der von oben gerichteten Beobachtung die maximale Tiefe des emittierenden Raumes erhalten.

Mittels der in Fig. 2 dargestellten Interferenzapparatur wurde die Hyperfeinstruktur der 5461 Å-Linie visuell mittels einer Lupe betrachtet, indem die lichtstarke Lummerplatte (20 cm lang und 6,888 mm dick) angewandt und ein Gelbfilter[1]) in den Strahlengang eingeschaltet wurde. Bei Abwesenheit des Magnetfeldes und Einlassen der Luft in das Absorptionsgefäß war nur die stärkste mittlere Komponente bemerkbar, was mit den

[1]) Für die Überlassung dieses ausgezeichneten Filters (sehr schwache Absorption der 5461 Å-Linie) bin ich Herrn Dr. W. Kessel zu bestem Dank verpflichtet.

Beobachtungen von Collins[1]) nicht in Übereinstimmung ist (diese Tatsache wurde auch durch direkte Aufnahmen geprüft). Bei Einschaltung des Magnetfeldes und Filtrierung des anregenden Lichtes war eine Veränderung der Hyperfeinstruktur zu erwarten: Bei entsprechender Feldstärke werden mit der einzig anwesenden äußeren Komponente der Resonanzlinie (— 25,4 mÅ) nur die ungeradzahligen Quecksilberisotopen angeregt; wenn durch den zweiten Absorptionsakt nur dieselben Isotopen in die höheren Niveaus weiter gehoben werden, so müssen andere Hyperfeinstrukturkomponenten erscheinen und die mittlere Nullkomponente fast gänzlich verschwinden. Dies wird durch die Ergebnisse der Untersuchungen verschiedener Forscher über die Systematik des Hyperfeinstrukturspektrums des Quecksilbers gefordert[2]). Dagegen wurde keine andere Komponente beobachtet; die Intensität der Nullkomponente, die nach den oben erwähnten Untersuchungen aus vier einfachen Komponenten der geradzahligen Isotopen und drei schwachen Multiplettkomponenten der 199- und 201-Isotopen bestehen soll, verändert sich ähnlich wie die Intensität der Resonanzstrahlung, also genau nach der Malinowski-Scheinschen Kurve.

Es entstand der Verdacht, daß die Zusammensetzung des erregenden Lichtes des Bogens Q_2 für die Beobachtung dieses Effektes nicht geeignet ist, weil die Nullkomponente der erregenden 4047 Å-Linie relativ sehr stark ist, so daß durch sie die schwachen Spuren der geradzahligen Quecksilberisotopen angeregt werden, was die ganze Erscheinung verwischen kann. Deshalb wurde der Strom im Bogen Q_2 vergrößert und die Kühlung vermindert, so daß die Nullkomponente der 4047 Å-Linie selbstumgekehrt wurde und die anderen Komponenten recht hell erschienen, dies aber verminderte die Intensität der Fluoreszenzstrahlung im allgemeinen, ohne neue Komponenten zum Vorschein zu bringen.

Dies negative Ergebnis wurde für die beiden anderen Triplettlinien auf photographischem Wege erhalten. Es wurde folgende Apparatur-

[1]) E. H. Collins, Phys. Rev. **32**, 753, 1928. Er hat bei N_2-Zusatz zwei gleich intensive Komponenten beobachtet: die Null- und die — 0,237 Å-Komponente. Ich habe aber keine Spuren der — 0,237 Å-Komponente bemerkt, obwohl meine Lummerplatten zu diesem Zweck geeigneter sind. Es sei auch hervorgehoben, daß im allgemeinen die Resultate der Collinschen Arbeit im Widerspruch mit den theoretischen Erwartungen zu stehen scheinen. Es gibt sehr viele mögliche Fehlerquellen, die die Resultate verfälschen konnten.

[2]) Siehe z. B. eine Reihe interessanter Arbeiten von Murakawa (Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo **18**, 299, 1932, Teil VI, dort auch weitere Literatur), die deshalb besonders hervorzuheben sind, weil der Schlüssel der Systematik unabhängig von meiner Zuordnung der 2537 Å-Linie gefunden wurde (in der Untersuchung des Zeemaneffektes der 4047 Å-Linie).

anordnung dazu angewandt: Das Fluoreszenzlicht wurde mittels eines Monochromators zerlegt und dann erst fiel es auf die in ein Gehäuse von konstanter Temperatur[1]) eingebaute Lummerplatte auf. Es wurden nebeneinander einige Aufnahmen des Tripletts $2\,^3P - 2\,^3S_1$ unter verschiedenen Bedingungen gewonnen (nach dem in I, § 1 beschriebenen Verfahren: durch Drehen der Wellenlängentrommel des Monochromators). Jede Aufnahme dauerte einige (2 bis 3) Stunden; alle zeigten, daß die Intensität der einzig hervortretenden Nullkomponenten jeder dieser Linien sich der Resonanzintensität ähnlich verändert. Man muß also schließen, daß die Hyperfeinstruktur der Linien des Tripletts unabhängig von der Art der Erregung der Resonanzfluoreszenz ist, und daß wahrscheinlich andere Hyperfeinstrukturkomponenten dieser Linien nur der Intensitätsschwäche wegen nicht beobachtet werden. Da man aber keineswegs geneigt sein kann, an der Richtigkeit der Zuordnung der Hyperfeinstrukturkomponenten dieses Tripletts zu zweifeln, so muß nach einer Erklärung dieses Sachverhalts gesucht werden.

Es drängt sich folgende Bemerkung auf: Durch das Zusatzgas N_2 werden die angeregten Quecksilberatome in den metastabilen Zustand $2\,^3P_0$ übergeführt. Wenn die Atome in diesem Zustande genügend lange verbleiben, so werden sie während ihrer Lebensdauer mit einem anderen Quecksilberatom einmal zusammenstoßen und ihre Energie auf das letztere übertragen. Es werden also in dem Fluoreszenzraum metastabile $2\,^3P_0$-Atome aller Isotopenarten anwesend sein, obwohl angeregte $2\,^3P$-Atome nicht aller Arten vorhanden sind. Da aber die weitere Anregung nach dem $2\,^3S_1$-Niveau hauptsächlich von dem Niveau $2\,^3P_0$ stattfindet, so ist es verständlich, warum die Hyperfeinstruktur des Tripletts von der Filtrierungsart unabhängig ist. Es bleibt noch abzuschätzen, ob die Stöße der Quecksilberisotopen miteinander genügend oft stattfinden; wenn man gleiche Stoßquerschnitte für die Überführungen zwischen den $2\,^3P_0$-Niveaus annimmt, wie es für die $2\,^3P_1$-Niveaus gefunden wurde (§ 3), so bekommt man den Halbwertsdruck von der Ordnung von $0{,}1 \cdot 10^{-4}$ mm Hg (weil die Lebensdauer der metastabilen Zustände 10^4 mal länger ist), also 100 mal weniger als der Dampfdruck des Quecksilbers bei der Beobachtungstemperatur tatsächlich beträgt. Es ist noch die Anwesenheit des Zusatzgases zu berücksichtigen, die aber, wie eine leichte Rechnung zeigt, die Größenordnung der Stoßzahl nicht verändert, so daß noch genug Stöße statt-

[1]) Über die Größe der entsprechenden Temperaturschwankungen vgl. S. Mrozowski, Acta Physica Polonica **1**, 123, 1932 oder ZS. f. Phys. **72**, 776, 1931.

finden, um die endgültige, von der Filtrierungsart unabhängige Verteilung der Energie zwischen verschiedene Isotopen gewährleisten zu können.

Daß die metastabilen Atome während ihrer Lebensdauer relativ sehr weit aus dem Erregungsgebiet herausdiffundieren, scheint folgende Beobachtung zu beweisen[1]): Es tritt ein Füchtbauereffekt nicht nur im Erregungsgebiet, sondern auch auf dem ganzen Wege des von dem Bogen Q_2 kommenden Lichtbündels auf; so daß im Gefäß R ein helles Fluoreszenzkreuz erscheint. Wenn das Bündel parallel ist, ist die Intensität des Füchtbauereffektes längs des Bündels konstant (außer im Erregungsgebiet, wo die Intensität viel größer wird); diese Erscheinung kann nur durch Diffusion der metastabilen Atome und nicht durch die sekundäre Resonanz erklärt werden, weil bei den benutzten Quecksilberdampfdrucken die Absorption der Resonanzstrahlung so bedeutend ist, daß beiderseits von dem Erregungsgebiet nach außen ein recht starker Intensitätsabfall beobachtet werden müßte.

Nach den oben besprochenen Ergebnissen war eine Verschiedenheit der Struktur der Resonanzstrahlung zu erwarten, wenn das Resonanzgefäß das eine Mal nur mit dem nichtkondensierten Licht des Bogens Q_1, das zweite Mal mit dem stark kondensierten Licht der beiden Bogen belichtet wird. Im zweiten Fall entsteht ein starker Füchtbauereffekt, durch den eine von oben kommende Nachfüllung der $2\,^3P_1$-Niveaus aller Isotopen stattfindet, es müssen also z.B. bei Anregung mit der äußeren Komponente außer dem Triplett (Fig. 8) auch die beiden anderen Komponenten auftreten (obwohl viel schwächer). Diesbezügliche Untersuchungen wurden mittels der letztbesprochenen Interferenzanordnung durchgeführt; es hat sich aber ergeben, daß, obwohl sehr schwache Spuren der 0- und $+11{,}5$ mÅ-Komponenten im zweiten Fall beobachtbar waren, ihre Entstehungsart wegen der möglichen Ungenauigkeiten der Filtrierung nicht ganz sicher ist, so daß dies Ergebnis nicht als ein Beweis der Richtigkeit der oben angegebenen Betrachtungen angesehen werden kann.

Zum Schluß sei noch auf eine Frage eingegangen, die die Möglichkeit einer Trennung der Quecksilberisotopen auf photochemischem Wege betrifft. Wood und Gaviola[2]) haben gezeigt, daß bei Zusatz von Sauerstoff ein gelbes Pulver von HgO an den Wänden des Fluoreszenzgefäßes gebildet wird, wenn ein Füchtbauereffekt erregt wird. Wenn die Reaktion des Quecksilbers mit dem Sauerstoff eine direkte, d. h. ohne

[1]) Dies ist mit Beobachtungen von Gaviola (Phil. Mag. **6**, 1167, 1928) in Übereinstimmung.

[2]) R. W. Wood u. E. Gaviola, Phil. Mag. **6**, 271, 1928.

Zwischenstufen (z. B. $Hg' + O_2 = HgO + O$) wäre, so könnte man erwarten, daß man mittels der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Apparaturanordnung nur ein die Isotopen 199 und 201 oder 200 und 202 enthaltendes Quecksilberoxyd abtrennen könnte. Es ist aber eher zu erwarten, daß hier die metastabilen Quecksilberatome eine wichtige Rolle spielen und daß die Abtrennung nur teilweise zur Vergrößerung der Konzentration einiger Isotopenarten oder zum gänzlich negativen Ergebnis (ähnlich dem Ergebnis der photochemischen Untersuchungen in Cl_2[1]) führen wird. Im Fall eines positiven Ergebnisses wäre eine direkte Prüfung der Zuordnung der Hyperfeinstrukturspektren möglich[2]), ähnlich der, die für das Pb-Spektrum von Kopfermann[3]) und von Rose und Granath[4]) durchgeführt wurde.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Leiter des Instituts Herrn Prof. C. Białobrzeski für sein Interesse an dieser Arbeit und seine wertvollen Ratschläge herzlichst zu danken.

Warschau, Institut für theoretische Physik der Universität.

Anhang.

Auf Grund der oben mitgeteilten Ergebnisse ist nicht daran zu zweifeln, daß im Fall der Anregung des Füchtbauereffektes in reinem Quecksilberdampf Hyperfeinstrukturveränderungen zu erwarten sind. Die Intensität des Füchtbauereffektes ist aber zu klein, um die Hyperfeinstruktur beobachten zu können; sie ist aber so groß, daß sie mittels eines Spektrographen aufgenommen werden kann (Expositionsdauer ungefähr 2 Stunden). Es wurde das Intensitätsverhältnis des $2\,^3P - ?\,^3S_1$-Tripletts untersucht, indem nebeneinander zwei Aufnahmen des Fluoreszenzspektrums bei breitem Spalt und bei zwei Arten der Anregung (α und γ, siehe die Einleitung) gemacht wurden. Die Aufnahmedauern (2 und $2^1/_2$ Stunden) wurden so gewählt, um die Schwärzung der 4047 Å-Linie in beiden Fällen annähernd gleich zu machen; es ergab sich nach Mikrophotometrierung, daß gleichzeitig die beiden anderen Triplettlinien (4358 und 5461 Å) gleich stark hervortreten, d. h. daß das Intensitätsverhältnis des Tripletts von

---

[1]) H. Hartley, A. O. Ponder, E. J. Bowen u. T. R. Merton, Phil. Mag. **43**, 430, 1922.

[2]) F. A. Jenkins (Phys. Rev. **29**, 50, 1927) hat die Hyperfeinstruktur zweier Quecksilberpräparate von etwas verschiedenen spezifischen Gewichten studiert, konnte aber keine Intensitätsverschiedenheiten feststellen.

[3]) H. Kopfermann, ZS. f. Phys. **75**, 363, 1932.

[4]) J. L. Rose u. L. P. Granath, Phys. Rev. **40**, 760, 1932.

der emittierenden Isotopenart unabhängig ist. Dies Ergebnis, das vom theoretischen Standpunkt ganz natürlich erscheint, weist auf die Tatsache hin, daß der Grund für die Randall-Richtersche Anomalie[1]) nicht in den mit Leuchtdauerdifferenzen verbundenen Intensitätsunterschieden für die verschiedenen Quecksilberisotopen zu suchen ist. Es sei bemerkt, daß die von Murakawa[2]) in der 5461 Å-Linie bemerkte Intensitätsabweichung für die geradzahligen Isotopen zu klein ist, um in den so weitgehend qualitativen Versuchen, wie sie oben beschrieben, bemerkt werden zu können; aber eine so kleine Intensitätsabweichung wie diese ist für die Erklärung des Randall-Richterschen Befundes weitgehend unzureichend. Da aber die Lebensdauern verschiedener Multiplettniveaus einander gleich sind[3]), so kann man verallgemeinernd sagen, daß die Randall-Richtersche Anomalie (wenn sie reell, d. h. nicht durch Beobachtungsfehler vorgetäuscht ist) mit der elektrischen[4]) und magnetischen Beschaffenheit des Quecksilberatomkernes nicht verbunden ist. Es bleibt dann die von Berry und Rollefson[5]) besprochene Hypothese als einzig mögliche Erklärung übrig, die aber aus theoretischen Gründen sehr unwahrscheinlich zu sein scheint.

---

[1]) S. Mrozowski, ZS. f. Phys. **68**, 278, 1931; siehe dort weitere Literatur.
[2]) K. Murakawa, Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo **18**, 177, 1932.
[3]) S. Mrozowski, l. c.
[4]) Die die Isotopenverschiebung hervorruft (II, § 4).
[5]) N. E. Berry u. G. K. Rollefson, Phys. Rev. **38**, 1599, 1931.

Bemerkungen über die Leuchtdauer der Quecksilberresonanzlinie 2537 Å.

Von **S. Mrozowski** in Warschau.

(Eingegangen am 2. September 1932.)

Es wird auf Grund der vom Verfasser früher gefundenen Deutung der Struktur der Quecksilberresonanzlinie 2537 Å gezeigt, daß Unstimmigkeiten zwischen den Ergebnissen der Absorptions- und der Leuchtdauermessungen (Drehung der Polarisationsebene der Resonanzstrahlung in schwachen magnetischen Feldern) bestehen, die größer als die Fehlergrenzen der entsprechenden Meßmethoden sind.

Ladenburg und Wolfsohn[1]) haben vor einiger Zeit auf Grund ihrer Messungen der Quecksilberdampfabsorption gezeigt, daß die mittlere Leuchtdauer der 2537 Å-Linie $1{,}14 \cdot 10^{-7}$ sec beträgt. Dieser Wert schien mit dem Ergebnis der zurzeit genauesten Polarisationsuntersuchungen von v. Keussler[2]) ($1{,}13 \cdot 10^{-7}$ sec) in bester Übereinstimmung zu sein, doch haben die Untersuchungen des Verfassers gezeigt, daß diese Übereinstimmung bei weitem nicht so vollkommen ist, wie man es glauben könnte. Es wurde vom Verfasser das Zuordnungsschema der Hyperfeinstruktur dieser Spektrallinie gefunden[3]), aus dem hervorgeht, daß die Annahmen, auf Grund deren die v. Keusslerschen Berechnungen der Abhängigkeit der Drehung der Polarisationsebene der Resonanzstrahlung von der Magnetfeldstärke durchgeführt sind, nur eine grobe Annäherung darstellen.

Die Drehung der Polarisationsebene muß nach den von Richter[4]) angegebenen Formeln für jede Hyperfeinstrukturmultiplettkomponente einer einzelnen Quecksilberisotope erfolgen, indem die relativen Intensitäten der Zeemankomponenten nach den bekannten Formeln berechnet werden müssen[5]), und erst dann kann ein Mittelwert für alle neun teilweise über-

---

[1]) R. Ladenburg u. G. Wolfsohn, ZS. f. Phys. **65**, 207, 1930.

[2]) V. v. Keussler, Ann. d. Phys. **82**, 793, 1927.

[3]) Siehe die voranstehende Arbeit des Verfassers (Fig. 1); dort weitere Literatur.

[4]) E. F. Richter, Ann. d. Phys. **7**, 293, 1930.

[5]) Wobei in dem betrachteten Fall die Zeemaneffekte wegen der Unaufspaltbarkeit des $1\,{}^1S_0$-Zustandes weitgehend vereinfacht erscheinen (siehe die Tabelle der Zeemaneffekte in II, § 4, nach der Literaturangabe der voranstehenden Arbeit).

einandergelagerten Komponenten berechnet werden. Um sich den Sachverhalt klar zu machen, genügt es aber, eine angenäherte Abschätzung durchzuführen, wobei wir anfänglich annehmen werden, daß die Leuchtdauern für alle Quecksilberisotopen einander gleich sind. Wenn man den mittleren Aufspaltungsfaktor der σ-Zeemankomponenten berechnet (nach der Tabelle der Zeemaneffekte II, § 4, den Intensitätsregeln und den Astonschen Isotopenkonzentrationen), so sieht man, daß der gefundene Zahlenwert um ungefähr 15% kleiner ist als der Bruch $^3/_2$, d. h. daß, wenn man die wahre Leuchtdauer finden will, die Angaben von Keussler um soviel zu vergrößern sind. Es wird dann auch die Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Absorptionsmessungen zerstört, und es ist leicht zu bemerken, daß diese Unstimmigkeit nicht durch die Verschiedenheiten der Leuchtdauern der verschiedenen Isotopen erklärt werden kann, weil z. B. eine Verkürzung der Leuchtdauer für eine Isotopenart gleichzeitig auf die beiden Mittelwerte eine verkleinernde Einwirkung ausübt. Auf dies Ergebnis ist also die weiter besprochene Frage nach der Existenz der Leuchtdauerdifferenzen ohne Einfluß. Dagegen hat vor kurzem Magliano[1]) gezeigt, daß die nach der Absorptionsmethode gefundenen Werte des Absorptionskoeffizienten als untere Grenzwerte zu betrachten sind.

Wenn man jetzt von dem Mittelwert zu den wahren Leuchtdauern einzelner Komponenten der 2537 Å-Linie übergehen will, so muß man bemerken, daß man geneigt sein könnte, die Gleichheit der Leuchtdauern für verschiedene Isotopen anzunehmen, weil, wie v. Keussler[2]) bemerkt hat, die vom Verfasser gefundenen Kurven der Drehung der Polarisationsebene für verschiedene Hyperfeinstrukturkomponenten von den Mittelwerten in den erwarteten Richtungen abweichen (I, § 1). Diese Abweichungen sind aber größer als die Erwartungswerte (z. B. 29 anstatt 15%), und wenn auch den Messungen des Verfassers nicht so große Genauigkeit zugeschrieben werden kann, um die Abweichung als sicher reell anzusehen, so scheinen doch die Bestimmungen der Absorptionskoeffizienten seitens des Verfassers (I, § 3) darauf hinzuweisen, daß wirklich Leuchtdauerdifferenzen hervortreten. Es wurde z. B. das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten der zwei inneren (0 und + 11,5 mÅ) zu der äußeren (— 25,4 mÅ) Komponente zu 1,6 gefunden, wogegen die Gleichheit der Leuchtdauern für dies Verhältnis nach den Astonschen Angaben 26,5 : 13,25 = 2,0 fordert, d. h. daß die mittlere Leuchtdauer der äußeren Komponente (Überlagerung von zwei Komponenten) um ungefähr 25% kürzer als die der beiden anderen Kom-

[1]) H Magliano, ZS. f. Phys. **76**, 793, 1932.
[2]) V. v. Keussler, ebenda **73**, 649, 1932.

ponenten sein muß[1]). Es ist zu bemerken, daß die Ergebnisse der Rechnungen von Zehden und Zemansky[2]) keineswegs als ein Gegenbeweis betrachtet werden können, weil das von ihnen angewandte Verfahren auf die kleinen Veränderungen der Leuchtdauer und des Absorptionskoeffizienten sehr wenig empfindlich ist.

Warschau, Institut für theoretische Physik der Universität.

[1]) In der Arbeit II, § 4 wurde der Einfluß der Verschiedenheit der Zeemanaufspaltungen auf die Leuchtdauerwerte unberücksichtigt gelassen. Wenn man die Leuchtdauerwerte bei Beachtung des sichersten Zahlenwertes ($\tau_\gamma/\tau_\mu = 1{,}29$) in dieser Hinsicht korrigiert, so wird die Übereinstimmung der Isotopenkonzentrationen $N_1 : N_{2+5} : N_{3+4}$ (12 : 35 : 53) mit den Zahlenwerten von Aston (13 : 34 : 53) noch besser als die früher mitgeteilte (12 : 30,5 : 57,5 in II, § 4; im Vergleich mit dem Verhältnis ohne Berücksichtigung der Verschiedenheiten der Leuchtdauern 14,5 : 38,5 : 47).

[2]) W. Zehden u. M. W. Zemansky, ZS. f. Phys. **72**, 442, 1931.

Über die Theorie des elektrischen Durchschlages von A. Joffé.

Von **L. Landau** und **L. Rosenkewitsch** in Charkow.

(Eingegangen am 3. September 1932.)

In einem Artikel von A. Joffe[1]) begegnen wir der Vorstellung von sich im Kristall frei bewegenden Ionen, die nur selten effektive Stöße mit dem Gitter erleiden. Wir möchten darauf aufmerksam machen, daß diese Vorstellung einen Verzicht auf die Gesetze der Atommechanik erfordert. Bedenken wir nämlich die Größe der Ionenradien und die notwendig dichte Packung des Gitters, so wird es klar, daß schon die Fortbewegung des Ions um einen Atomabstand eine wesentliche Deformation des Gitters hervorrufen muß. Das schließt die Möglichkeit einer die Atomabstände überschreitenden „freien Weglänge" von vornherein aus. Keine Überlegungen, wie kompliziert sie auch seien, können wohl an dieser unmittelbaren Folgerung der Atommechanik etwas ändern. Überhaupt dürfte im Falle der Anwendbarkeit der Atommechanik die Bewegung des Ions nicht als eine freie behandelt werden, sondern das „freie" Ion befindet sich normalerweise in einer Mulde, und geht nur bei zufälligen Energiefluktuationen des Gitters in einen anderen Gleichgewichtszustand über. (Die Höhe der die Mulden trennenden Energieschwellen hat nach den Messungen von Tubandt und auch Joffé selbst die Größenordnung von 1 Volt.)

A. Joffé begeht also eigentlich eine Unkonsequenz, wenn er zugleich mit seiner Auffassung die gewöhnlichen Gesetze der Mechanik gebraucht. Es erscheint andererseits sehr zweifelhaft, daß die von Joffé angeführten Experimente dazu ausreichen, das Versagen der Atommechanik in diesem Erscheinungsgebiet festzustellen. Z. B. spricht das Bestehen des *Faradaygesetzes* für positive Ionen, da dies für negative Ionen nicht der Fall ist, eher für die Hauptrolle der Elektronen. Was die Aufspaltung der Widerstandskurven für verschiedene Dicken betrifft (s. l. c., Fig. 10), so hat

[1]) A. Joffé, Phys. ZS. d. Sowjet-Union 1, 155, 1932.

P. Alexandroff uns freundlichst mitgeteilt, daß es ihm gelungen ist zu beweisen, daß der Verfestigungseffekt überhaupt auf einer unsicheren Meßmethode beruht; in Wirklichkeit ist die Durchschlagsfeldstärke innerhalb der Meßgenauigkeit von der Dicke unabhängig, im Einklang mit den auf der gewöhnlichen Atommechanik beruhenden üblichen theoretischen Vorstellungen.

Wir möchten ferner betonen, daß unsere Feststellungen sich nur auf positive theoretische Behauptungen von Joffé beziehen, nicht aber auf seine Kritik der Lockerstellentheorie.

Charkow, Ukrainisches Physikalisch-Technisches Institut.

Die Raumladung in ihrer Beziehung zu den chemischen Komponenten der Atmosphäre.

Von **R. Stoppel** in Hamburg.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 21. August 1932.)

Es werden die tagesperiodischen Ausschläge bei kurzgeschlossenen Elektrometern in verschiedenen Gasen befindlich besprochen, und durch ein Kurvenpaar gezeigt, daß Temperaturschwankungen die Ausschläge der Nadel nicht verursachen.

Durch eine früher in dieser Zeitschrift erschienene Arbeit von Möller und Stoppel[1]) wurde nachgewiesen, daß auch in metallisch geschlossenen Räumen (Zink- oder Eisenkasten) Ausschläge an kurzgeschlossenen Elektrometern auftreten können, für die Raumladungen verantwortlich gemacht werden mußten, die durch irgendwelche Strahlen im Innern des Kastens erzeugt werden.

Aus der in der genannten Arbeit gegebenen Erklärung geht bereits hervor, daß die Ausschläge bei einem nur mit zwei gegenüberliegenden Quadranten versehenen Elektrometer ohne Hilfsbatterie viel ansehnlicher ausfallen müssen als bei einem in der üblichen Form aufgestellten mit zwei Quadrantenpaaren und einer Hilfsbatterie. Nach jener zuerst von Prof. F. Sanford[2]) in Palo Alto angewendeten Methode sind die folgenden Untersuchungen gemacht, bei denen es sich um die Beantwortung der Frage handelt: Wie verhalten sich die verschiedenen chemischen Komponenten der Atmosphäre den Raumladungen gegenüber?

Das Elektrometer wurde für diese Untersuchungen in einem Glasrezipienten aufgestellt, der evakuiert und dann mit dem betreffenden Gas wieder bis zum atmosphärischen Luftdruck aufgefüllt wurde. Die Gase wurden der Gasbombe entnommen und entweder in der üblichen Weise gereinigt und getrocknet oder direkt verwendet. Nur das Wasserstoffgas wurde mit Hilfe eines Kippschen Apparats jedesmal neu erzeugt. Im ganzen kamen bei diesen Versuchen drei verschiedene Elektrometer zur Verwendung. Die Ergebnisse sind in allen Fällen die gleichen. Bei den Elektrometern waren sämtliche isolierenden Teile entfernt worden, es war also alles miteinander kurzgeschlossen, und dann durch einen feinen Draht geerdet, der bei dem Gummistöpsel des Rezipienten nach außen führte.

[1]) H. G. Möller u. R. Stoppel, ZS. f. Phys. **77**, 246, 1932.
[2]) F. Sanford, Bull. Terrestrial Observ. Palo Alto. Calif. **5**.

Die Ergebnisse dieser Versuche waren:

1. In Wasserstoffgas bleibt die Elektrometernadel den ganzen Tag hindurch in völliger Ruhestellung, es kommen keine tagesrhythmischen Ausschläge vor (Kurve 1 *A*). Der geringe Abfall bei der wiedergegebenen

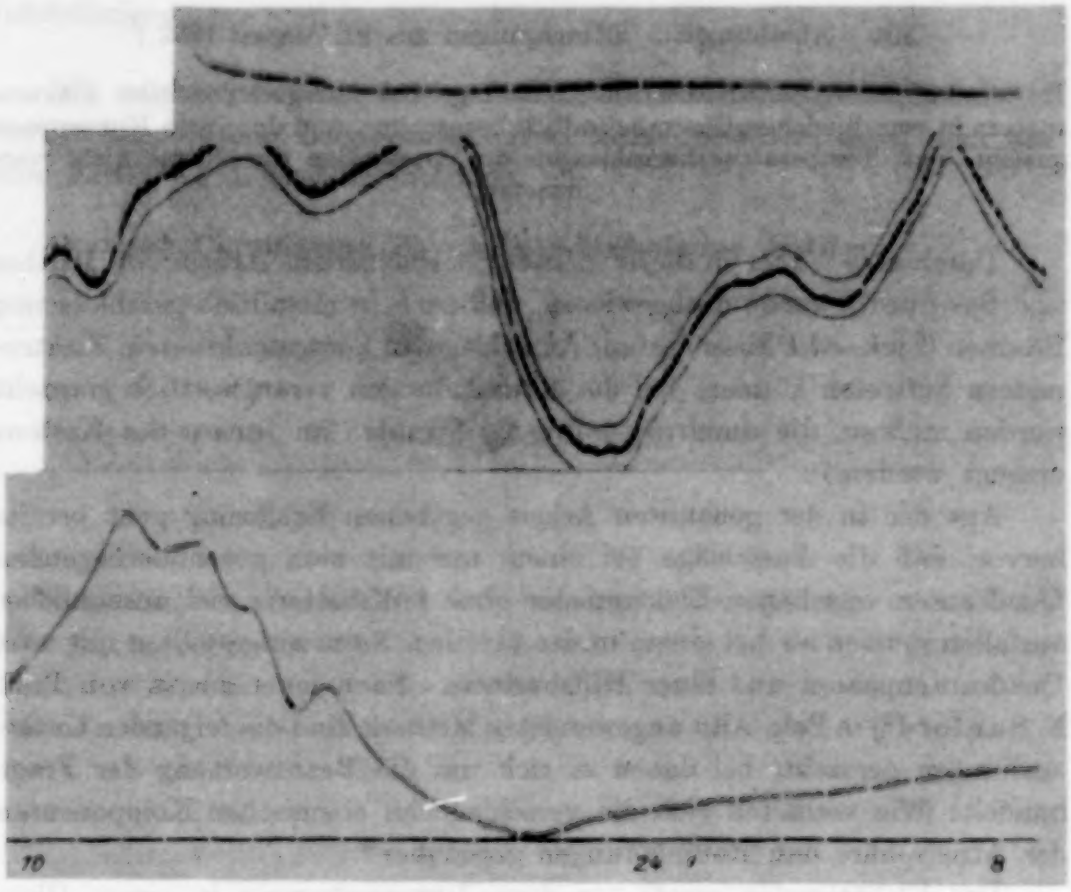


Fig. 1 bis 3.
1 *A* Wasserstoffkurve, 3./4. Juli 1931.
2 *A* Sauerstoffkurve, 2./3. August 1932.
2. mehr Sonne als bedeckt, heiß.
3. morgens bedeckt, später Sonne.
3 *A* Stickstoffkurve, 10./11. Juli 1931.
Die Kurvenreihe wurde so zusammengesetzt, daß die Zeitangaben an der Grundlinie für alle drei Kurven gelten.

Kurve in den ersten Stunden ist dadurch bedingt, daß das Instrument erst am Morgen des Versuchstages neu aufgestellt worden war, und die Nadel nur langsam ihre Gleichgewichtslage erreicht. Ausschließlich aus technischen Rücksichten wurde dennoch diese Kurve zur Reproduktion ausgewählt.

2. Im Sauerstoff (Kurve 2 *A*) und Stickstoff (Kurve 3 *A*) fällt die Kurve sehr ähnlich derjenigen in freier Luft aus, nur ist sie im ganzen etwas ruhiger.

Es sind also tagesrhythmische Ausschläge zu beobachten, die um so ausgiebiger sind, je sichtiger der Himmel ist. Folgt dem Versuchstag z. B. ein Tag mit bedecktem Himmel, so wird im Sauerstoff die nächtliche Bewegung der Nadel sehr verringert. Folgt ein sehr heiterer sonniger Tag, so ist der nächtliche Ausschlag breitrückig und stark, und die Nadel macht häufig dann noch zahlreiche, kleine Bewegungen. Ob sich der Einfluß des Wetters auf die Stickstoffkurve in der gleichen Weise bemerkbar macht, ist noch nicht festgestellt worden, da hier nicht genügend Kurven aufgenommen wurden. Nach der wiedergegebenen Kurve scheint es eher so, als wenn bei unsichtigem Wetter der Tagesausschlag verringert wird.

3. Die Kohlensäurekurve (Kurve 4) ist während der Tagesstunden den beiden vorigen sehr ähnlich. In der Nacht aber macht die Nadel so

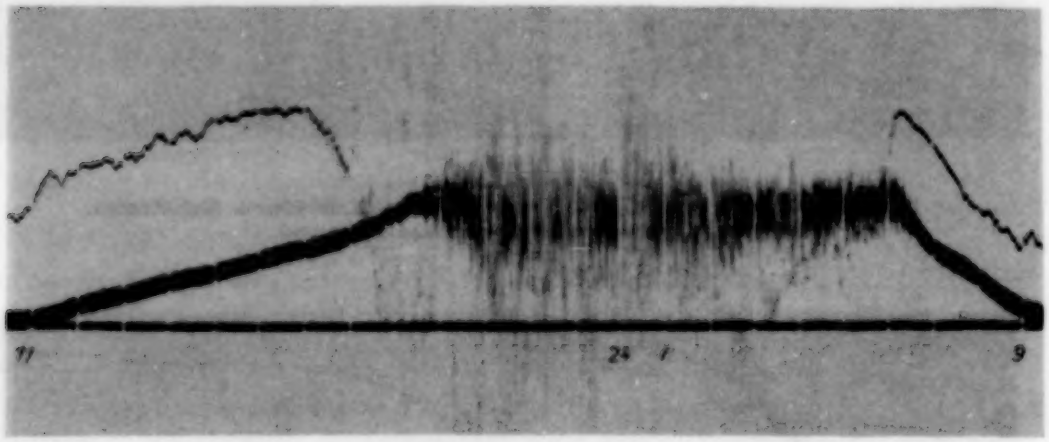


Fig. 4.
D Kohlensäurekurve, 4./5. August 1931.
A hier belanglose, gleichzeitig aufgenommene Luftkurve.

zahllose hin- und rückläufige Bewegungen, daß sie nur bei dem trägsten der Instrumente (*D*) überhaupt photographisch aufgenommen werden konnten. Das Instrument *A*, von dem die übrigen reproduzierten Kurven stammen, zeigte wegen seiner größeren Empfindlichkeit nachts überhaupt kein Lichtbild auf. Es mußte daher für die Kohlensäure eine *D*-Kurve gewählt werden. Zum Vergleich sei eine Kurve des *D*-Instruments in Luft vom folgenden Tage wiedergegeben (Kurve 5). Hier fällt die nächtliche Unruhe fast ganz fort. Außerdem ist aus dieser Kurve zu ersehen, daß bei den Kurven 4 und 5 die Instrumente so eingestellt waren, daß die Ausschläge gerade in entgegengesetztem Sinne sich vollzogen, wie bei den Kurven 1, 2 und 3.

Die Ergebnisse, die in der obengenannten Arbeit mitgeteilt wurden, sowie die hier angeführten entkräften schon völlig den Einwand, daß es

sich bei den beobachteten Ausschlägen um irgendeine Wirkung von Temperaturschwankungen handelt. Um diesen Einwand völlig zu beseitigen, sei noch eine Kurve (Kurve 6) vom 6./7. August 1932 wiedergegeben, als sich der Apparat *A* noch in derselben Sauerstoffatmosphäre befand wie am 2./3. August (Kurve 2). Am 2./3. August betrugen die

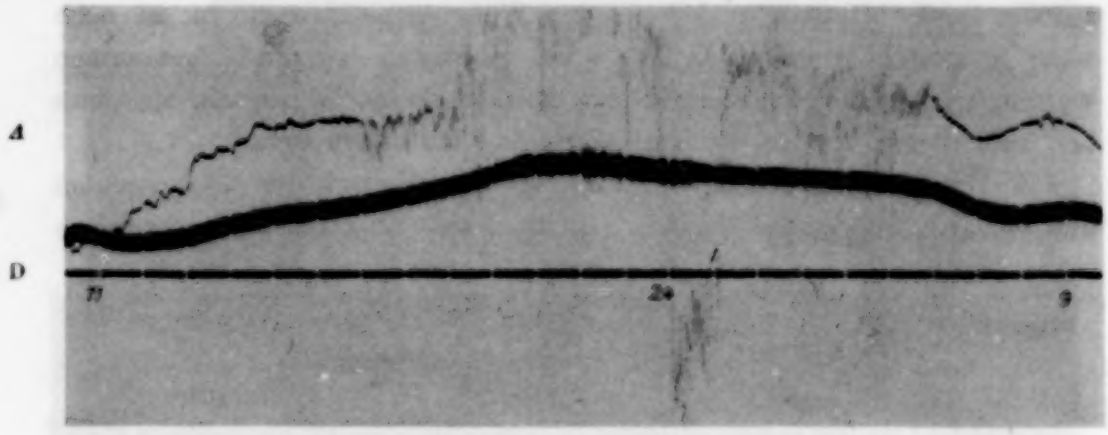


Fig. 5.
D Luftkurve, 5./6. August 1931. Im geöffneten, durchlüfteten Rezipienten.
A hier belanglose, gleichzeitig aufgenommene Luftkurve.

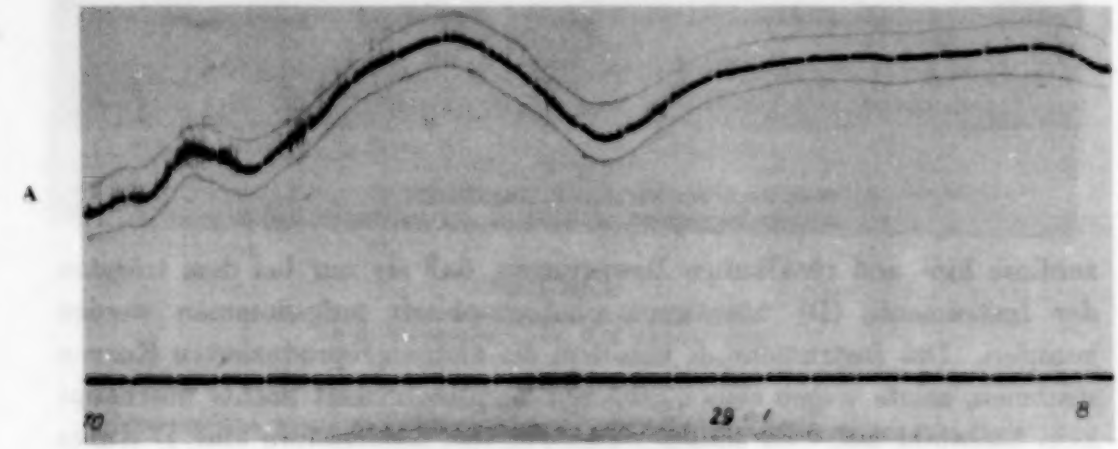


Fig. 6.
Sauerstoffkurve, 6. 7. August 1932.
6. August. Sonnig, heiß. 7. August. Vereinzelte starke Regengüsse.

Schwankungen der Temperatur im Versuchsraum 3°, der 3. August war dann sonnig und heiter. Am 6./7. August betrugen die Temperaturschwankungen im Versuchsraum $4^1/_2{}^0$. Am 7. August war der Himmel völlig bedeckt. Sollte die Temperatur für die Ausschläge verantwortlich gemacht werden, so müßten die geringeren Temperaturschwankungen am

2./3. August die größeren Ausschläge, die größeren Schwankungen am 6./7. August aber die geringeren Ausschläge hervorgerufen haben. Das widerspricht jeder Erfahrung.

Es sei noch zum Schluß darauf hingewiesen, daß weitere Versuche beweisen, daß die Raumladung in den Tagesstunden positiver sein muß, da die Nadel negativer wird, in den Nachtstunden aber nimmt die Nadel eine mehr positive Ladung an. Diese Beobachtung stimmt mit der Tatsache überein, daß das atmosphärische Potentialgefälle im Laufe des Tages zunimmt, nachts dagegen geringer wird.

Das abweichende Verhalten des Elektrometers im Wasserstoffgas dürfte seine Ursache in dem völlig abweichenden Verhalten dieses Gases (Ionisationsstärke, Ionenbeweglichkeit) gegenüber den anderen Gasen haben.

Nachtrag zu der Arbeit: Vergütungsuntersuchungen an der Zink—Aluminium-Legierung von der Zusammensetzung Al_2Zn_3[1]).

Von **Herbert Meyer** in Buchschlag bei Frankfurt (Main).

(Eingegangen am 22. August 1932.)

Von der Legierung haben M. v. Schwarz und O. Summa Debyediagramme aufgenommen[2]). Sie fanden unmittelbar nach dem Abschrecken ein kubisch-flächenzentriertes Gitter (ungefähr 3,978 Å) und nach längerem Lagern in zunehmendem Maße das hexagonale Gitter von Zn-Mischkristallen.

Die Verfasser deuten diesen Befund im Einklang mit den elektrischen Erscheinungen aus einem „unterdrückten Polymorphismus" des Zinks. Außer dem gewohnten hexagonalen Gitter hat das Zink latentes Bestreben zur kubisch-flächenzentrierten Symmetrie.

Über 256° C ist für 78,6% Zn + 21,4% Al das kubische Gitter stabil, was auf eine andere Elektronenanordnung als beim hexagonalen Gitter zurückzuführen ist. Durch Abschrecken treten beide Elektronenanordnungen gleichzeitig im Metall auf; sie streben unabhängig nach der Symmetrie, die jeder von ihnen gemäß ist. Beider Reaktionsgeschwindigkeit ist verschieden und stark temperaturabhängig, was sich durch Beobachten der Leitfähigkeit zeigen läßt.

---

[1]) ZS. f. Phys. **76**, 268, 1932. Vollständig erschienen als Folge 2 der durch M. Frh. v. Schwarz herausgegebenen Forschungsarbeiten über Metallkunde und Röntgenmetallographie (München, Verlag Voglrieder).

[2]) M. v. Schwarz u. O. Summa, Metallwirtsch. **11**, 369, 1932.

Autorenregister.

Akulov, N., Helfenbein, A. und Byczkov, N. Über den Einfluß der elastischen Spannungen auf den Verlauf der Magnetisierungskurve. S. 808.

— und Kondorsky, E. Über einen magnetomechanischen Effekt. S. 801.

Alexander, E. s. Hevesy, G. v.

Auwers, O. v. Über magnetoelastische Erscheinungen an schwingenden Drähten und Stäben im Magnetfeld. S. 230.

Babits, Viktor. Messung der Leistung an Niederfrequenz-Endverstärkern. S. 133.

Betz, Hans. s. Güntherschulze, A.

Boegehold, H. und Herzberger, M. Zur Abbildung eines Flächenelements in Umdrehungssystemen. S. 445.

Broch, E. K. Über dichteste Kugelpackungen höherer Ordnung. S. 257.

Brüche, E. Die Geometrie des Beschleunigungsfeldes in ihrer Bedeutung für den gaskonzentrierten Elektronenstrahl. S. 26.

— Biegsame Elektronenstrahlen. S. 177.

Byczkov, N. s. Akulov, N.

Calvert, Henry R. Die Zerlegung von Wasserstoffmolekülen durch Stöße mit optisch angeregten Xenonatomen. S. 479.

Clay, J. Genaue und absolute Messung kleiner Kapazitäten. S. 250.

Coehn, Alfred. Über die Annahme eines Elektrizitätstransportes in Metallen durch Sauerstoff. S. 824.

Czerny, M. und Schottky, W. Über die Bedeutung der ultraroten Eigenschwingungen der Stoffe für ihre dielektrischen Verluste. S. 220.

Dantzig, D. van s. Schouten, J. A.

Datta, A. C. Die im nahen Ultraviolett liegenden Banden des Siliciumchlorids. S. 486.

Duschinsky, F. Der Einfluß von Zusammenstößen auf die Abklingzeit der Na-Resonanzstrahlung. S. 586.

Ehrenfest, P. Einige die Quantenmechanik betreffende Erkundigungsfragen. S. 555.

Elenbaas, W. Der Gradient in der positiven Quecksilbersäule. S. 603.

Fahrenhorst, W. und Schmid, E. Über die plastische Dehnung von α-Eisenkristallen. S. 383.

Fricke, Hans. Die Durchschlagsspannung von Stickstoff im behinderten Entladungsgebiet bei Spannungen bis 70 kV. S. 59.

Fues, E. Zur Begründung der Wentzel-Brillouinschen Eigenwertberechnung. S. 580.

Gaviola, E. und Pringsheim, Peter. Über die Woodsche Methode zur Trennung der D-Linien. S. 211.

Gebauer, R. s. Rausch von Traubenberg, H.

Gemant, A. Einfluß hochfrequenter Überlagerungen auf den Koronastrom. S. 240.

Gerlach, W. und Schütz, W. Untersuchungen an Radiometern. IV. S. 43.

Ghosh, Chandrasekhar. Das Bandenspektrum des Chromoxyds. S. 521.

Gregory, C. Berechnung von spezifischen Wärmen zweiatomiger Gase nach der Quantenstatistik. S. 791.

Groß, Bernhard. Zur Druckabhängigkeit der Ionisation durch Ultrastrahlung. S. 271.

Güntherschulze, A. und Betz, Hans. Neue Untersuchungen über die elektrolytische Ventilwirkung. V. Die Eigenschaften der Funken. S. 196.

Gyulai, Z. Beiträge zur Kenntnis elektrischer Leitfähigkeit deformierter NaCl-Kristalle. S. 630.

Heimer, Tage. Untersuchung über die Kohlenwasserstoffbande λ 3143. S. 771.

Heisenberg, W. Über den Bau der Atomkerne. II. S. 156.

Helfenbein, A. s. Akulov, N.

Herzberger, M. s. Boegehold, H.

Hess, E. Quantitative Untersuchungen zur Reibungselektrizität. S. 430.

Hettner, G. Eine Doppelbande des festen Chlorwasserstoffs. S. 141.

Hevesy, G. v. und Alexander, E. Intensitätsverhältnisse im *L*-Gebiet der seltenen Erden. S. 576.

Houtermans, F. s. Knoll, M.

Kern, Rudolf s. Schaefer, Clemens.

Klarfeld, B. Die Zündspannung von Helium, Neon und Argon in Gegenwart von Hg-Dampf. S. 111.

Knoll, M., Houtermans, F. und Schulze, W. Untersuchung der Emissionsverteilung an Glühkathoden mit dem magnetischen Elektronenmikroskop. S. 340.

— und Ruska, E. Das Elektronenmikroskop. S. 318.

Köhler, Johannes. Einfluß von Fremdzusätzen auf die Kohäsionsgrenzen und die ultramikroskopische Solbildung synthetischer Steinsalzkristalle. IV. Dichtebestimmungen an reinen Salzkristallen und an Steinsalz mit Schwermetallzusatz. S. 375.

Kondorsky, E. s. Akulov, N.

Kronig, R. de L. Zur Theorie der Supraleitfähigkeit. S. 744.

Kudar, Hans K. Ein wellenmechanisch-klassisches Bild des Neutrons. S. 279.

Landau, L. und Rosenkewitsch, L. Über die Theorie des elektrischen Durchschlages von A. Joffé. S. 847.

Leiss, Carl. Über ein vereinfachtes registrierendes Ultrarot-Spektrometer. S. 704.

Lihotzky, E. Isoplanatische Abbildung durch zentrierte optische Systeme. S. 452.

Maurer, Georg. Vielfachstreuung von α-Strahlen in dünnen Metallfolien. S. 395.

Messerschmidt, W. Über Schwankungsmessungen der Ultrastrahlung. S. 668.

Metag, Walter. Einfluß von Fremdzusätzen auf die Kohäsionsgrenzen und die ultramikroskopische Solbildung synthetischer Steinsalzkristalle. III. Zusätze von Schwermetallchloriden. S. 363.

Meyer, Herbert. Nachtrag zu der Arbeit: Vergütungsuntersuchungen an der Zink—Aluminium-Legierung von der Zusammensetzung Al_2Zn_3. S. 854.

Milatz, J. M. W. s. Takamine, T.

Mitchell, Allan C. G. Zur Frage nach der Dissoziation durch Stoß positiver Ionen. S. 138.

Mönch, G. Über die optische Durchlässigkeit von Cu_2O im Zusammenhang mit der elektrischen Leitfähigkeit. S. 728.

Mrozowski, S. Stoßerscheinungen bei optischer Anregung verschiedener Quecksilberisotopen. S. 826.

— Bemerkungen über die Leuchtdauer der Quecksilberresonanzlinie 2537 Å. S. 844.

Nussbaumer, Berta. Experimentelle Ermittlung des ersten Piezo-Moduls von Quarz. S. 781.

Ornstein, L. S. s. Takamine, T.

— und Wyk, W. R. v. Optische Untersuchung des Akkommodationskoeffizienten der Molekulartranslation und dessen Verteilungsfunktion in einem verdünnten Gase. S. 734.

Ostermann, Hans und Schmoller, Fritz v. Quantitative Auswertung des Matteucciеffektes. S. 690.

Penning, F. M. Über die ionisierende Wirkung der mittels Resonanzstrahlung gebildeten metastabilen Neonatome. S. 454.

Pringsheim, Peter. s. Gaviola, E.

Raether, Heinz. Reflexion von schnellen Elektronen an Einkristallen. S. 527.

Rasetti, F. Über die Anregung von Neutronen in Beryllium. S. 165.

Rausch von Traubenberg, H., Gebauer, R. und Schrödinger, E. Über das Verhalten des Starkeffekts bei plötzlichen Feldänderungen. S. 309.
Ray, Brati Sankar. Über die Eigenwerte des asymmetrischen Kreisels. S. 74.
Renninger, M. Über den Einfluß der Gitterbindung auf die K_α-Linie des Kohlenstoffs. S. 510.
Rosenkewitsch, L. s. Landau, L.
Rupp, E. Beugung schneller Protonen an Goldfolien. S. 722.
Ruska, E. s. Knoll, M.
Schaefer, Clemens und Kern, Rudolf. Absorption von Tetrachlorkohlenstoff im Ultraroten. S. 609.
Schenk, Dankwart. Über die Relaxationszeit geglühter Kupfer- und Aluminiumdrähte bei Torsionsschwingungen. S. 470.
Schmid, E. s. Fahrenharst, W.
Schmoller, Fritz v. s. Ostermann, Hans.
Schönrock, Otto. Die Mischungsregel für die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene. S. 707.
Scholz, Kurt. Zur quantenmechanischen Berechnung von Intensitäten ultraroter Banden. S. 751.
Schottky, W. s. Czerny, M.
Schouten, J. A. und Dantzig, D. van Generelle Feldtheorie. S. 639.
Schrödinger, E. s. Rausch von Traubenberg, H.
Schubin, S. Über die neue Diracsche Feldtheorie. S. 539.
Schütz, Wilhelm. Über den Induktionseffekt an den Enden eines tordierten ferromagnetischen Drahtes in Beziehung zur Theorie der Magnetisierungskurve. S. 697.
— s. Gerlach, W.
Schulz, H. R. Abbildung durch Linsenfolgen und kontinuierlich geschichtete Medien. S. 17.
Schulze, W. s. Knoll, M.
Schulze, Werner. Der Entladungsmechanismus im Geiger-Müllerschen Zählrohr und sein Zusammenhang mit Eigenschaften der normalen Glimmentladung. S. 92.
Smith, Donald P. Über die Elektrizitätsleitung des von Palladium okkludierten Sauerstoffs. S. 815.
Sommerfeld, A. Asymptotische Integration der Differentialgleichung des Thomas-Fermischen Atoms. S. 283.
Stoppel, R. Die Raumladung in ihrer Beziehung zu den chemischen Komponenten der Atmosphäre. S. 849.
Straumanis, M. und Weerts, J. Über die Ausscheidung der α-Phase im β-Messing. S. 1.
Subbaraya, T. S. Serien im komplexen Spektrum des einfach ionisierten Quecksilbers Hg II. S. 541.
Székely, Angelika. Eine einfache Methode zur Bestimmung des ersten Piezomoduls von Quarz aus Messungen am Quarzresonator. S. 560.
Takamine, T., Ornstein, L. S. und Milatz, J. M. W. Absorptionsmessungen an Balmerlinien in einem Neon-Wasserstoffgemisch bei kondensierter Entladung. S. 169.
Teichmann, Horst. Über die Bedingungen, welche für das Auftreten einer selbständigen photoelektrischen Spannung notwendig sind. S. 21.
Thieme, Otto. Lichtausbeute im Helium-, Quecksilber- und Stickstoffspektrum bei Anregung durch Elektronenstoß. S. 412.
Tolansky, S. Die Kernmomente der leichteren Elemente. S. 71.
Vegard, L. Der sichtbare Teil des Nordlichtspektrums. Kurze Mitteilung über neuere Ergebnisse. S. 567.
Waibel, F. Über die Natur der Spontanströme bei Belichtung verschiedener Detektorsubstanzen. S. 423.
Wasser, E. Über Ladungsmessungen an Selenteilchen bei hohen Gasdrucken. S. 492.
Weerts, J. s. Straumanis, M.
Wyk, W. R. v. s. Ornstein, L. S.
Ziemecki, S. Über die Ramanspektren der Naphthalinderivate. S. 123.